

**Phononen und Polaritonen im orthorhombischen
Kristallsystem
untersucht durch Raman-Streuung am
Kaliumniobat**

Franz Xaver Winter

1977

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Phononen und Polaritonen im orthorhombischen
Kristallsystem
untersucht durch Raman-Streuung am
Kaliumniobat

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Franz Xaver Winter
aus München

1977



1. Berichterstatter: Dr. R. Claus

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Walther

Tag der mündlichen Prüfung: 27.7.1977

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Verzeichnis der Abbildungen	6
Verzeichnis der Tabellen	10
Einleitung	11
I. DER RAMANTENSOR	14
1. Grundlagen	14
2. Ramantensor und Clebsch-Gordan-Koeffizienten	16
3. Projektionsoperatoren	21
4. Beispiele	23
5. Hyper-Ramaneffekte	37
II. POLARITONENTHEORIE	40
1. Dispersionsgleichungen in orthorhombischen Kristallen	40
2. Gültigkeitsbereich und Grenzfälle	45
3. Diskussion der Gleichungen	47
4. Eigenvektoren	56
5. Gruppentheoretische Betrachtungen	58
6. Konsequenzen der Phononen-Wechselwirkungen	61
III. GRUNDLAGEN VON EXPERIMENT UND AUSWERTUNG	68
A. Beobachtung von Polaritonen mittels Ramaneffekt	
1. Intensitäten	68
2. Erhaltungssätze	71
3. Beobachtungsmöglichkeiten in den orthorhombischen Punktgruppen	75
B. Apparaturen und Auswertungsgrundlagen	
4. Experimente mit fotografischer Registrierung	80
5. Die Apparatur zur fotoelektrischen Registrierung	82

6. Umrechnung auf inneren Streuwinkel, Brechungsgesetz	90
7. Ausführung der Rechnungen	92
 IV. LITERATURÜBERSICHT: PEROVSKITE, POLARITONEN- UND RICHTUNGSDISPERSION IN ORTHORHOMBISCHEN KRISTALLEN, EIGENSCHAFTEN VON KNbO_3	98
1. Ferroelektrizität und Phasenübergänge in Perovskiten	98
2. Struktur, Faktorgruppenanalyse und Phasenübergänge in BaTiO_3 und KNbO_3	102
3. Zusammenstellung von Raman- und IR-spektroskopischen Ergebnissen an Perovskiten	115
4. Phononen- und Polaritonenuntersuchungen an orthorhombischen Kristallen	122
5. Eigenschaften von Kaliumniobat	126
 V. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE FÜR DEN PHONONENBEREICH	130
1. Phononen reiner Symmetrien	130
2. Richtungsdispersion in den Hauptebenen	148
3. Phononen in allgemeiner Richtung	153
4. Intensitäten	155
 VI. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE FÜR DEN POLARITONENBEREICH	161
1. s-Polaritonen	161
2. p-Polaritonen	188
3. Allgemeine Richtung	213
4. Diskussion der Zuordnung und Vergleich mit anderen Perovskiten	216

Anhang 1: Der außerordentliche obere Polaritonen- zweig in LiNbO_3	224
Anhang 2: Nachtrag zur Literaturübersicht	227
Zusammenfassung	233
Literaturverzeichnis	238

<u>Verzeichnis der Abbildungen</u>	Seite
1 Schema der p-Polaritonen in der xy-Ebene	53
2 Schema zur Diskussion der Polaritonen für allgemeine Richtungen	55
3 Dispersionskurven der ungedämpften und der räumlich gedämpften ordentlichen Polaritonen in LiNbO_3	64
4 Experimentelle Bestätigung der Wellenvektorerhaltung a) LiJO_3 b) LiNbO_3	72 73
5 Grenzgeraden der Beobachtung für direkte Vorwärtsstreuung	74
6 Richtungen für Phononen und Polaritonen reiner Symmetrien in Kristallen der Punktgruppe $C_{2v} = 2mm$	76
7 Prinzip der Streulichtabbildung bei der fotografischen Methode	80
8 Strahlengang der Polaritonenstreuordnung	86
9 Winkelfehler durch Kristalldicke	88
10 Perovskitstruktur	100
11 Verzerrung der Struktur von KNbO_3 in der orthorhombischen Phase	105
12 Spektren der A_1^t -Phononen	131
13 Spektren der A_1^e -Phononen	135
14 Spektren der A_1^e -Phononen (erregt mit $5145 \text{ \AA}$)	136
15 Spektren der B_1^t -, B_2^t - und A_2 -Phononen	139
16 Profil der B_2 -Linie bei 37 cm^{-1}	142
17 Spektren der B_1^e - und B_2^t -Phononen	146
18 Richtungsdispersionskurven mit Meßwerten	147
19 Spektren der 45° -Phononen in der xy- und yz-Ebene	149
20 Spektren der 45° -Phononen in der xz-Ebene	151

	Seite
21 Spektren von Phononen in allgemeiner Richtung	154
22 Spektren der A_1^t -Polaritonen (xy-Ebene, zz-Polarisation)	162
23 Vergleich von theoretischen Kurven und experimentellen Werten für die A_1^- -Polaritonen	163
24 Spektren der A_1^t -Polaritonen (xy-Ebene, xx-Polarisation)	165
25 Fotografisch registriertes Spektrum der B_1^t -Polaritonen	167
26 Vergleich von Meßwerten und theoretischer Dispersionskurve des obersten B_1^t -Polaritonen-zweiges	168
27 Spektren des obersten B_1^t -Polaritonen-zweiges	169
28 Spektren der B_1^t -Polaritonen, Streugeometrie $y + \Delta z$ ($z + \Delta y$ x) y	170
29 Spektrum der B_1^t -Polaritonen, Streugeometrie $y + \Delta z$ (x z) y, $\alpha_1 = 0.8^\circ$	171
30 Spektren der B_1^t -Polaritonen erregt mit 6764 Å	172
31 Dispersionskurven und Meßwerte der B_1^t -Polaritonen	174
32 Fotografisches Spektrum der B_2 -Polaritonen	177
33 Fotografisches Spektrum der B_2 -Polaritonen (große Dispersion)	178
34 Dispersionskurve und Meßwerte des obersten B_2^t -Polaritonen-zweiges	179
35 Übersichtsspektren der B_2 -Polaritonen	180
36 Spektren des B_2 -Polaritons bei 500 cm^{-1}	181
37 Dispersionskurven und Meßwerte der B_2 -Polaritonen	182
38 Spektren des B_2 -Polaritons bei 195 cm^{-1}	183

39	Vergleich der Wellenzahl der niederfrequenten B_2 -Linie im Phononen- und im Polaritonenbereich	184
40	Spektren der niederfrequenten B_2 -Linien, registriert mit drei verschiedenen Erregerlinien	186 187
41	Spektren der p-Polaritonen in der xy-Ebene	189
42	Meßpunkte und theoretische Kurven der p-Polaritonen in der xy-Ebene	190
43	Anti-Stokes-Spektren der p-Polaritonen in der xy-Ebene mit hoher Auflösung, Bereich um -200 cm^{-1}	192
44	Stokes-Spektren der p-Polaritonen in der xy-Ebene mit hoher Auflösung, Bereich um 200 cm^{-1}	193
45	Meßpunkte und theoretische Kurven des aufgehobenen Schnittpunktes der p-Polaritonen in der xy-Ebene, Stokes-Streuung	194
46	Übersichtsspektren der p-Polaritonen für die Streugeometrie $\Delta z + y \text{ (x x) y}$	195
47	Meßpunkte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta z + y \text{ (x x) y}$	196
48	Übersichtsspektren der p-Polaritonen für die Streugeometrie $\Delta y + z \text{ (x x) z}$	198
49	Meßpunkte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta y + z \text{ (x x) z}$	199
50	Spektren hoher Auflösung im Bereich um 190 cm^{-1} ($\Delta y + z \text{ (x x) z}$)	200
51	Schemazeichnung der Dispersionszweige in der yz-Ebene, $\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$	201
52	Übersichtsspektren der p-Polaritonen für die Streugeometrie $\Delta x + z \text{ (x + } \Delta z \text{ x) z}$	202

	Seite
53 Meßpunkte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta x + z (x + \Delta z x) z$	203
54 Spektren hoher Auflösung im Bereich um $190 \text{ cm}^{-1} (\Delta x + z (x x) z)$	205
55 Schemazeichnung der Dispersionszweige in der xz-Ebene	206
56 Übersichtsspektren der p-Polaritonen für die Streugeometrie $\Delta x + (x + z)$ $((z - x) (z - x)) (x + z)$	208
57 Meßpunkte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta x + (x + z)$ $((z - x) (z - x)) (x + z)$	209
58 Spektren hoher Auflösung im Bereich um $190 \text{ cm}^{-1} (\Delta x + (x + z) ((z - x) (z - x))$ $(x + z)$	210
59 Übersichtsspektren der p-Polaritonen für die Streugeometrie $\Delta x + (x + z) (y y)$ $(x + z)$	211
60 Meßpunkte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta z + (x + z)$ $((z - x) (z - x)) (x + z)$	212
61 Fotografisches Spektrum der oberen Pola- ritonenzweige für allgemeine Wellen- vektorrichtungen	214
62 Übersichtsspektren für allgemeine Rich- tungen des Polaritonenwellenvektors, niederfrequenter Bereich	215
63 LiNbO_3 : Spektrum der beiden oberen Pola- ritonenzweige, gezeichnet nach einer fotografischen Aufnahme	225
64 LiNbO_3 : Dispersionskurven und Meßpunkte der beiden oberen Polaritonen-zweige	226

<u>Verzeichnis der Tabellen</u>	<u>Seite</u>
1 Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$: Darstellungsmatrizen und Ramantensoren	24
2 Punktgruppe $\mathcal{T}_d$: Darstellungsmatrizen und Ramantensoren	26
3 Punktgruppe $\mathcal{O}_h$: Darstellungsmatrizen und Ramantensoren	34
4 Punktgruppe $\mathcal{C}_4$: Darstellungsmatrizen	36
5 Spektrale Empfindlichkeit der Meßanordnung	83
6 Linienverbreiterung durch endliche Spaltbreite	85
7 Phasenumwandlungen in BaTiO_3 und KNbO_3	103
8 Zur Faktorgruppenanalyse von KNbO_3	107
9 Ergebnis der Faktorgruppenanalyse	107
10 Korrelationstabelle der Phononenrassen für die 4 Phasen von BaTiO_3 und KNbO_3	109
11 Gruppentheoretisch ermittelte Eigenvektoren	110
12 Parameter für die Sellmeier-Gleichung	128
13 Wellenzahlen, Halbwertsbreiten und Modenstärken der Phononen in KNbO_3	133
14 Relative Ramanintensitäten der Phononen	157
15 Berechnung der A_1^e -Intensitäten	158
16 Streuwinkel und Wellenzahlen der oberen Polaritonenzweige für allgemeine Wellenvektorrichtungen	213
17 Vergleich der Zuordnungen für KNbO_3	218
18 Vergleich von Phononenwellenzahlen einiger Perovskite	220
19 Phononen in KNbO_3 nach ihrer Herkunft aus der kubischen Phase	223

Einleitung

Huang beschrieb 1951 die Kopplung von elektromagnetischen Wellen und polaren optischen Gitterschwingungen in zweiatomigen Kristallen. Gekoppelte elektromagnetische und Polarisationswellen allgemein nannte Hopfield Polaritonen, also die Kopplung von Photonen z.B. mit Exzitonen, Plasmonen oder polaren Phononen. 1965 konnten solche Phononpolaritonen erstmalig experimentell von Henry und Hopfield nachgewiesen werden. Inzwischen hat das Gebiet so an Bedeutung gewonnen, daß pro Woche mehrere Arbeiten publiziert werden, bei denen schon im Titel das Wort 'Polariton' erscheint. Darunter sind in zunehmendem Maß Untersuchungen über Exzitonpolaritonen und Oberflächenpolaritonen, die mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden (z.B. Zwei-Photonen-Spektroskopie, ATR-Spektroskopie). Theoretisch werden Exzitonpolaritonen herangezogen zur Erklärung der optischen Eigenschaften auch von dünnen Schichten und für mikroskopische Modelle des Lichtstreuprozesses. Jedoch auch die 'klassische' Methode der Ramanstreuung an Phononpolaritonen wird auf komplexere Probleme angewendet, wie z.B. Kopplung mit Zweiphononen-Zuständen oder lokalisierten Moden.

Durch die grundlegenden Arbeiten von Pekar und Merten ist es spätestens seit 1967 möglich, für Kristalle von orthorhombischer und höherer Symmetrie aus den Phononenfrequenzen die kompletten Dispersionskurven der Polaritonen zu berechnen. Experimentelle Arbeiten, die einen eingehenden Vergleich mit der Theorie gestatten, wurden jedoch bisher nur für einige Kristalle von kubischer und optisch einachsiger Symmetrie durchgeführt. Für orthorhombische Kristalle wurde kaum mehr gezeigt, als daß Polaritonen existieren. Die vorliegende Arbeit soll diesen Rückstand gegenüber der Theorie verkleinern.

Daraus ergeben sich zwei eng miteinander verzahnte Aufgaben: Zuordnung aller Phononenfrequenzen und Messung der Polaritonendispersion. Einerseits ist die Kenntnis aller transversalen und longitudinalen Schwingungen der

polaren Symmetrierassen nötig für die Berechnung der Dispersionskurven, andererseits lassen sich alle Schwingungen kaum aus den Phononenspektren allein ermitteln. Man muß die zusätzlichen Informationen ausnutzen, welche die Messung der Polaritonendispersion liefert.

Als einfacher (5 Atome in der Elementarzelle) orthorhombischer Kristall wurde KNbO_3 ausgewählt, der der Kristallklasse $\mathcal{C}_{2v}$ angehört und Perovskit-Struktur besitzt. Die gruppentheoretischen Aspekte dieser Wahl sind in III. 3 diskutiert. In Kap. IV. sind die aus der Literatur bekannten Eigenschaften von KNbO_3 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß KNbO_3 , wie das bekanntere BaTiO_3 , sich trotz seiner einfachen Struktur ziemlich kompliziert verhält: Es besitzt vier verschiedene Phasen, davon drei ferroelektrische, und stellt damit all die Probleme, die mit ferroelektrischen Phasenübergängen verknüpft sind. Sie wirken sich auch im Ramanspektrum aus. Daher wurden die wichtigsten Grundlagen (insbesondere die soft-mode-Theorie) in Kap. IV. kurz dargestellt. Eine Literaturübersicht über die wichtigsten Untersuchungen von Phononen und Polaritonen in Perovskiten und in orthorhombischen Kristallen ist ebenfalls in Kap. IV. enthalten.

Die Theorie der Polaritonendispersion wurde schon oft ausführlich dargestellt; daher ist die Ableitung der Dispersionsformeln in Kap. II. möglichst kurz gehalten, der Schwerpunkt liegt auf der Diskussion der Lösungen für den orthorhombischen Fall. Nach der Beschreibung der verwendeten experimentellen Anordnungen wird in Kap. III. erläutert, wie die theoretischen Dispersionskurven so berechnet werden können, daß sie mit den Meßergebnissen auch bei gleichzeitiger Richtungs- und Betragsdispersion leicht zu vergleichen sind.

Da die theoretischen Grundlagen und die Literaturübersicht vorweg in den Kapiteln II. bis IV. dargestellt wurden, sind Kapitel V. und VI. auf die Diskussion der eigenen Meßergebnisse beschränkt. Es werden die Phono-

nenspektren diskutiert für Wellenvektoren in den Hauptachsenrichtungen, in 45° -Richtungen und in allgemeinen Richtungen. Die relativen Intensitäten der Ramanlinien werden ermittelt und für die totalsymmetrischen Phononen mit der Theorie verglichen.

Die Dispersionskurven werden für Polaritonen reiner Symmetrien und für richtungsabhängige Polaritonen in den drei Hauptebenen gemessen und mit der Theorie verglichen; 'aufgehobene Schnittpunkte' von Dispersionszweigen werden im Detail diskutiert.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse können 21 der 23 Phononenfrequenzen eindeutig festgelegt und zugeordnet werden, die restlichen zwei mit großer Wahrscheinlichkeit. Die gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Dispersionskurven bestätigt die Gültigkeit der üblichen PolaritONENTHEORIE für orthorhombische Kristalle und zeigt, daß Erscheinungen im Ramanspektrum von KNbO_3 manchmal vorschnell in der Literatur als 'anomal' charakterisiert wurden. Einige Phänomene (Untergrund im $\gamma\gamma$ -Spektrum) benötigen zu ihrer Erklärung allerdings zusätzliche Annahmen.

Das erste Kapitel steht nur in losem Zusammenhang zum übrigen Inhalt der Arbeit. Es versucht, die neue Theorie von Birman und die Projektionsoperatormethode für den Ramantensor miteinander in Einklang zu bringen und an Beispielen zu erläutern.

I. DER RAMANTENSOR

1. Grundlagen

Für Ramanstreuung erster Ordnung an Phononen bestimmter Symmetrie j ist die Intensität des Streulichtes gegeben /34/ durch:

$$I_j = C \sum_{\mu} \left| \sum_{\sigma\sigma'} (e_s)_\sigma P_{\sigma\sigma'}(q_\mu) (e_i)_{\sigma'} \right|^2 \quad (1)$$

$(e_i)_\alpha$, $(e_s)_\beta$ sind dabei Komponenten der Polarisationsvektoren des Erreger- bzw. Streulichtes, P ist der Ramantensor erster Ordnung, der erste Koeffizient in der Entwicklung des Polarisierbarkeitsoperators nach den Normalkoordinaten, hier speziell der Normalkoordinate $Q(q_\mu)$, wobei q die irreduzible Darstellung und μ die Zeile der Darstellung bedeutet, nach der sich $Q(q_\mu)$ transformiert.

Der zentrale Teil dieses Ausdrucks, der Ramantensor, gibt die Auswahlregeln wieder. Er hängt im allgemeinen von der Differenz der Ausbreitungsvektoren des gestreuten und des einfallenden Lichtes $\vec{k}_s - \vec{k}_i$ ab. Für den Grenzfall $\vec{k}_s - \vec{k}_i = 0$, der für Streuung an Einphononenprozessen sehr gut erfüllt ist, ergibt sich aus einer verallgemeinerten Placzek'schen Theorie /255, 39, 34/ ^(polarer) P als ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe. Dabei muß allerdings der Kristall als Isolator vorausgesetzt werden, d.h. die Phononenenergien müssen gegenüber den Elektronenanregungsenergien klein sein. Vor und nach der Streuung soll sich das System im elektronischen Grundzustand befinden. Außerdem soll keine Resonanz vorliegen, d.h. die Photonenenergien des einfallenden und des gestreuten Lichtes sollen keiner Elektronenanregungsenergie vom Grundzustand aus entsprechen.

Auch mikroskopische Ansätze liefern ähnliche Resultate für die Symmetrie des Ramantensors:

a) Bloch-Bild

Dieser Theorie liegt folgende Vorstellung vom Streuprozess zugrunde /197, 34, 27/: Das auf einen Isolator einfallende Photon erzeugt ein virtuelles Elektron-Loch-Paar. Beide Zustände werden als nicht miteinander wechselwirkende Bloch-Zustände betrachtet. Das Elektron-Loch-Paar erzeugt (oder vernichtet) durch Wechselwirkung mit dem Kristallgitter ein Phonon. Durch Rekombination wird das gestreute Photon erzeugt.

Der Ramantensor ergibt sich aus dieser Theorie i.a. als unsymmetrisch. Symmetrie erhält man nur, wenn man wieder den Nichtresonanzfall voraussetzt: Die Phononenenergie soll klein sein gegenüber den Energiedifferenzen $E_r - \hbar\omega_i$ und $E_r - \hbar\omega_s$ zwischen den möglichen Elektronenanregungsenergien E_r und den Energien der einfallenden und gestreuten Photonen.

b) Exzitonen-Bild

Berücksichtigt man zusätzlich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch, so erhält man einen wesentlich umfangreicheren Ausdruck für den Ramantensor /129, 224, 34/, dessen Symmetrie jedoch die gleiche wird wie bei a) /34/.

c) Polaritonen-Bild

Eigentlich sollte man schließlich noch die Photon-Exziton-Wechselwirkung berücksichtigen, die zu Exziton-Polaritonen führt /146/. Der Streuprozess stellt sich dann folgendermaßen dar /239, 224, 29, 34/: Das einfallende Photon pflanzt sich im Kristall als Exziton-Polariton fort und zerfällt durch Wechselwirkung mit dem Gitter in ein Phonon (oder Phonon-Polariton) und das gestreute Exziton-Polariton, dessen Photonen-Anteil als gestreutes Photon den Kristall verläßt.

Es wurde jedoch noch nicht untersucht, ob sich daraus wieder ein symmetrischer oder asymmetrischer

Ramantensor ergibt /34/.

2. Ramantensor und Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Die Bedingungen, die durch die Kristallsymmetrie an die Form des Ramantensors gestellt werden, führen zum Verschwinden vieler Tensorkomponenten und zu Beziehungen zwischen den nichtverschwindenden Komponenten. Wegen der großen Bedeutung für die Auswahl von Streugeometrien und die Interpretation der Ergebnisse wurden die Ramantensoren vielfach tabelliert /205, 238, 198, 261, 200/. Die Methoden, mit denen diese Tabellen berechnet wurden, wurden jedoch nicht oder nur unvollständig angegeben. Außerdem sind einige Ergebnisse widersprüchlich. Vor kurzem wurde nun eine neue Methode zur Berechnung der Ramantensoren bekannt /33/ und auf die Punktgruppe $\mathcal{O}_h$ angewendet /34/. Im folgenden soll diese Methode erläutert und der Zusammenhang mit der Projektionsoperatormethode aufgezeigt werden, mit der die Tabellen in /238, 200/ berechnet wurden. Im Gegensatz zu /205, 198, 261, 33, 34/ soll der Ramantensor dabei nicht als symmetrisch vorausgesetzt werden, weil diese Voraussetzung zumindest im Resonanz-Ramaneffekt nicht zutrifft.

Bei Beschränkung auf den Fall $k = 0$ kann zur Beschreibung der Kristallsymmetrie die Punktgruppe $\mathcal{P}$ benutzt werden, die durch die Kristallklasse gegeben wird. R sei eine Symmetrioperation aus $\mathcal{P}$. Die Transformation eines polaren Vektors $\vec{a}$ mit R wird beschrieben durch

$$(R \vec{a})_{\mu} = \sum_{\lambda} D_{\mu\lambda}^{(\nu)}(R) a_{\lambda} \quad (2)$$

Dabei ist $D^{(\nu)}$ die Darstellung, nach der sich ein polarer Vektor transformiert, also eine dreidimensionale, eventuell reduzierbare Darstellung. Sie sei in ihrer vollständig reduzierten Form vorausgesetzt und kann sich daher eventuell von den gebräuchlichen 3×3 Matrizen für die

Symmetrieoperation durch eine unitäre Basistransformation unterscheiden. Ist $D^{(v)}$ reduzibel, so besteht sie in ihrer reduzierten Form aus 'Blöcken' entlang der Hauptdiagonale: aus einem 1×1 und einem 2×2 Block oder aus drei 1×1 'Blöcken'. Die übrigen Matrixelemente sind Null. Es ist dann günstig, Doppelindizes für die Zeilen und Spalten von $D^{(v)}$ zu verwenden. Die Blockform wird dargestellt durch

$$D_{i\alpha j\beta}^{(v)} = \delta_{ij} D_{\alpha\beta}^{(i)} \quad (3)$$

i und j bezeichnen dabei die irreduziblen Darstellungen, die in $D^{(v)}$ enthalten sind, α und β die Zeilen bzw. Spalten dieser Darstellungen. Gleichung (2) läßt sich mit Doppelindizes wie folgt schreiben:

$$(R \vec{a})_{i\alpha} = \sum_{j\beta} D_{i\alpha j\beta}^{(v)} (R) a_{j\beta} = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}^{(i)} (R) a_{i\beta} \quad (4)$$

$a_{i\beta}$ ist dabei eine Linearkombination der Koordinaten x, y, z , die sich wie die Zeile β der irreduziblen Darstellung $D^{(i)}$ transformiert, $a_{i\beta}$ ist eine (allerdings noch nicht normierte) Basisfunktion von $D^{(i)}$.

Ein Tensor zweiter Stufe transformiert sich nach der Kronecker-Quadrat-Darstellung von $D^{(v)}$, also dem direkten Produkt $D^{(v)} \otimes D^{(v)} = D_2^{(v)}$. Die einzelnen Matrixelemente sind gegeben durch

$$(D_2^{(v)}(R))_{\alpha\beta\lambda\mu} = D_{\alpha\lambda}^{(v)}(R) \cdot D_{\beta\mu}^{(v)}(R) \quad (5)$$

Schreibt man $D^{(v)}$ mit Doppelindizes, so erhält $D_2^{(v)}$ vierfache Indizes für Zeilen und Spalten:

$$(D_2^{(v)}(R))_{i\alpha i'\alpha' j\beta j'\beta'} = D_{i\alpha j\beta}^{(v)}(R) \cdot D_{i'\alpha' j'\beta'}^{(v)}(R) \quad (6)$$

$D_2^{(v)}$ läßt sich durch unitäre Transformation reduzieren:

$$U^{-1} D_2^{(v)} U = \Delta \quad (7)$$

$$\Delta_{\ell n \ell' n'} = \delta_{\ell \ell'} D_{nn'}^{(\ell)} \quad (8)$$

Die Elemente der unitären Matrix U sind Analoga zu den Clebsch-Gordan-Koeffizienten, die bei der Reduzierung der Drehgruppe auftreten /176/. Birman /34/ nennt sie auch hier Clebsch-Gordan-Koeffizienten, während sie in /177/ Kopplungskoeffizienten heißen. Im Gegensatz zur Situation bei der Drehgruppe kann aber hier eine irreduzible Darstellung mehrfach in der Reduktion von $D_2^{(v)}$ vorkommen (bis zu 9-fach, da $D_2^{(v)}$ eine 9-dimensionale Darstellung ist).

In Komponentenschreibweise lautet Gleichung (7), nach $D_2^{(v)}$ aufgelöst und unter Berücksichtigung von (8):

$$\begin{aligned} (D_2^{(v)})_{i\alpha i'\alpha' j\beta j'\beta'} &= \sum_{\ell\ell' nn'} U_{i\alpha i'\alpha' \ell n} \Delta_{\ell n \ell' n'} U_{\ell' n' j\beta j'\beta'}^{-1} = \\ &= \sum_{\ell nn'} U_{i\alpha i'\alpha' \ell n} D_{nn'}^{(\ell)} U_{\ell n j\beta j'\beta'}^{-1} \end{aligned} \quad (9)$$

Die Indizierung von U ist unsymmetrisch: die Zeilen werden mit den 4 Indizes $i\alpha i'\alpha'$ bezeichnet, die sich auf die Produktdarstellung beziehen, die Spalten mit dem Indexpaar ℓn , das sich auf die Reduzierung nach irreduziblen Darstellungen bezieht.

Nun soll der Ramantensor $P(q_\mu)$ mit R transformiert werden. Da R aber eine Symmetrieoperation des Kristalls ist, ist der transformierte Ramantensor wieder gleich $P(q_\mu)$. Die Transformation läßt sich daher /34/ wie folgt schreiben:

$$P_{\alpha\beta}(q\sigma) = \sum_{\lambda\mu} (D_2^{(v)}(R))_{\alpha\beta\lambda\mu} \sum_{\tau} D_{\tau\sigma}^{(q)}(R^{-1}) \cdot P_{\lambda\mu}(q\tau) \quad (10)$$

Dabei entspricht die Transformation mit $D_2^{(\nu)}$ den Eigenschaften eines Tensors zweiter Stufe, diejenige mit $D^{(q)}$ einer Basisfunktion dieser Darstellung. Da sich $P_{\lambda\mu}(q_\tau)$ wie die τ -te Zeile der irreduziblen Darstellung $D^{(q)}$ transformiert, bildet es für feste λ, μ eine Basisfunktion dieser Darstellung. Schreibt man $D_2^{(\nu)}$ in der ausführlichen Notierung (6), so bekommt auch P vier Indizes:

$$P_{i\alpha i'\alpha'}^{(q\sigma)} = \sum_{j\beta j'\beta'} \sum_{\tau} (D_2^{(\nu)}(R))_{i\alpha i'\alpha' j\beta j'\beta'} D_{\sigma\tau}^{(q)*}(R) P_{j\beta j'\beta'}^{(q\tau)} \quad (11)$$

Dabei wurde die Unitarität von D ausgenützt. Die 9 Elemente des Ramantensors beziehen sich, wie die Indizierung zeigt, nicht direkt auf die kartesischen Koordinatenachsen x, y, z, sondern auf die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen, die in $D^{(\nu)}$ enthalten sind.

Nun kann man (9) in (11) einsetzen:

$$P_{i\alpha i'\alpha'}^{(q\sigma)} = \sum_{j\beta j'\beta'} \sum_{\tau} \sum_{l n n'} U_{i\alpha i'\alpha' l n} U_{l n j\beta j'\beta'}^{-1} D_{n n'}^{(l)}(R) D_{\sigma\tau}^{(q)*}(R) P_{j\beta j'\beta'}^{(q\tau)} \quad (12)$$

Summiert man die Gleichungen (12) für alle R aus $\mathcal{P}$, so kann man die Orthogonalität der irreduziblen Darstellungen ausnutzen:

$$\sum_R D_{\alpha\beta}^{(l)}(R) D_{\gamma\epsilon}^{(q)*}(R) = \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\epsilon} \delta_{lq} \frac{[\mathcal{P}]}{[l]} \quad (13)$$

Dabei bedeutet $[\mathcal{P}]$ die Ordnung von $\mathcal{P}$ und $[l]$ die Dimension von $D^{(l)}$. Liefere der Summationsindex l in (12) über alle irreduziblen Darstellungen von $\mathcal{P}$, so würden beim Ausführen der Summen $\sum_{\tau} \sum_{l n n'}$ für jedes τ genau einmal die drei δ -Faktoren von (13) gleichzeitig nicht verschwinden. Das Ergebnis würde lauten:

$$[\mathcal{P}] P_{i\alpha i'\alpha'}^{(q\delta)} = \sum_{j\beta j'\beta'} \sum_{\tau} U_{i\alpha i'\alpha' q\delta} U_{q\tau j\beta j'\beta'}^{-1} P_{j\beta j'\beta'}^{(q\tau)} \frac{[\mathcal{P}]}{[q]} \quad (14)$$

Nun wird aber mit 1 nur über diejenigen irreduziblen Darstellungen summiert, die in Δ enthalten sind. Dabei soll $D^{(q)}$ m-mal enthalten sein (0, ..., 9 sind mögliche Werte für m). Um diesen Sachverhalt in Gleichung (12) ausdrücken zu können, wird ein abgewandeltes Kroneckersymbol eingeführt /33/: $\delta_{p\ell Dq}$ soll genau dann gleich 1 sein, wenn $D^{(\ell)}$ gleich $D^{(q)}$ ist. Damit ergibt sich als Analogie zu (14):

$$P_{i\alpha i'\alpha'}^{(q\delta)} = \sum_{j\beta j'\beta'} \sum_{\tau} \frac{1}{[q]} P_{j\beta j'\beta'}^{(q\tau)} \sum_{\ell} U_{i\alpha i'\alpha' \ell \delta} U_{\ell \tau j\beta j'\beta'}^{-1} \delta_{\ell D q} \quad (15)$$

Das ist eine implizite Gleichung für $P^{(q\delta)}$, die sich lösen läßt mit:

$$P_{j\beta j'\beta'}^{(q\tau)} = \sum_{\ell'} c(jj'\ell') U_{j\beta j'\beta' \ell' \tau} \delta_{D q D \ell'} \quad (16)$$

Die Konstanten c hängen dabei nicht von β, β' und τ ab. Setzt man (16) in (15) ein, so bleibt rechts vom Gleichheitszeichen wegen

$$\sum_{j\beta j'\beta'} U_{\ell \tau j\beta j'\beta'}^{-1} U_{j\beta j'\beta' \ell' \tau} = \delta_{\ell \ell'}$$

$\frac{1}{[q]} \cdot [q]$ -mal eine Summe aus m Summanden übrig, ebenso wie auf der linken Seite.

Für den einfacheren Fall (14), der für $m = 1$ eintritt, lautet die Lösung:

$$P_{j\beta j'\beta'}^{(q\tau)} = c(jj'q) U_{j\beta j'\beta' q \tau} \quad (17)$$

Wenn $D^{(v)}$ irreduzibel ist, sind die Doppelindizes überflüssig:

$$P_{\alpha\beta}(q\tau) = c(q) U_{\alpha\beta q\tau} \quad (18)$$

α und β beziehen sich hier direkt auf die Koordinaten x, y, z . Das Ergebnis ist also, daß der Ramantensor in einfacher Weise mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die Punktgruppen zusammenhängt und sich daher direkt aus den Tabellen /177/ ablesen lassen sollte.

3. Projektionsoperatoren

Zur Berechnung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten wurde von KOSTER /176/ ein allgemeines Verfahren angegeben. Eine Alternative dazu, die sich auch für die Computerberechnung eignet, ist die Anwendung von Projektionsoperatoren /316, 93, 34/. Die Anwendung des Projektionsoperators auf eine Funktion ist definiert durch

$$T_{\mu\nu}^{(q)}(f(\vec{r})) = \frac{[q]}{[P]} \sum_R D_{\mu\nu}^{(q)*}(R) f(R^{-1}\vec{r}) \quad (19)$$

Summiert wird über alle Symmetrieoperationen R aus $\mathcal{P}$. Bezeichnet $\psi_\mu^{(q)}$ eine Basisfunktion der μ -ten Zeile der irreduziblen Darstellung $D^{(q)}$, so lassen sich die Eigenschaften von $T_{\mu\nu}^{(q)}$ so darstellen:

$$T_{\mu\mu}^{(q)}(\psi_\mu^{(q)}) = \psi_\mu^{(q)} \quad (20) \quad T_{\mu\mu}^{(q)}(F) = a_{q\mu} \psi_\mu^{(q)} \quad (21)$$

$$\text{mit } F = \sum_{q,\mu} a_{q\mu} \psi_\mu^{(q)}$$

$$T_{\nu\mu}^{(q)}(\psi_\mu^{(q)}) = \psi_\nu^{(q)} \quad (22) \quad T_{\nu\mu}^{(q)}(F) = a_{q\mu} \psi_\nu^{(q)} \quad (23)$$

Gleichung 21 zeigt, daß $T_{\mu\mu}^{(q)}$ aus einer Linearkombination von Basisfunktionen den Anteil herausprojiziert, der sich gemäß der μ -ten Zeile von $D^{(q)}$ transformiert.

Eine Folgerung daraus ist Gleichung (20): die Anwendung auf eine Basisfunktion $\psi_{\mu}^{(q)}$ reproduziert diese, ein praktisches Kennzeichen von Basisfunktionen. Da $T^{(q)}$ ein linearer Operator ist, ändert Multiplikation mit Konstanten nichts an den Gleichungen, Normierung muß daher gesondert betrachtet werden.

Gleichungen (22) und (23) zeigen die Wirkung der Nicht-Diagonalglieder des Projektionsoperators, die auch Transferoperatoren genannt werden: Man erhält mit ihnen die Partnerfunktionen in einer irreduziblen Darstellung zu einer vorgegebenen Basisfunktion. Durch Anwendung von z.B. $T_{11}^{(q)}$ auf x , y , und z erhalten wir mindestens einmal eine Basisfunktion $\psi_1^{(q)}$, falls $D^{(q)}$ in $D^{(v)}$ enthalten ist. Anderenfalls ist das Ergebnis jedesmal 0. Für mehrdimensionale $D^{(q)}$ können durch die Anwendung von $T_{21}^{(q)}$ und gegebenenfalls $T_{31}^{(q)}$ auf $\psi_1^{(q)}$ gemäß Gleichung (22) oder einfach auf x , y , z gemäß Gleichung (23) die Partnerfunktionen $\psi_2^{(q)}$ und eventuell $\psi_3^{(q)}$ bestimmt werden.

Als Ergebnis erhalten wir für 24 der 32 kristallographischen Punktgruppen die Koordinaten x , y , z selbst als Basisfunktionen. Nur bei den Punktgruppen $\mathcal{C}_3, \mathcal{C}_{3i}, \mathcal{C}_4, \mathcal{C}_{4h}, \mathcal{I}_4, \mathcal{C}_6, \mathcal{C}_{6h}, \mathcal{C}_{3h}$ ergibt sich jeweils $x - iy$ bzw. $x + iy$ als Basisfunktion, und zwar für die eindimensionalen zueinander komplex konjugierten Darstellungen. Diese müssen aber ohnehin gesondert betrachtet werden, weil sie nicht reell sind.

Auf diese Weise lassen sich also alle Basisfunktionen der Darstellungen bestimmen, die in $D^{(v)}$ enthalten sind. $D^{(v)}$ war aber die Darstellung, nach der sich ein polarer Vektor transformiert. Daher transformiert sich auch das Dipolmoment $\vec{\mu}$, durch das die Infrarotabsorption bestimmt wird, nach $D^{(v)}$, und die Basisfunktionen entsprechen genau den Komponenten des Dipolmomentes oder der Translation, die man in den Punktgruppentabellen als μ_{α} oder T_{α} angegeben findet /338, 143, 50/.

Um nun zu den Clebsch-Gordan-Koeffizienten für $D_2^{(v)}$ zu gelangen, bilden wir alle 9 Produkte von Basisfunktionen $\psi_\mu^{(q)} \psi_\nu^{(s)}$ ($D^{(q)}$ und $D^{(s)}$ seien in $D^{(v)}$ enthalten), also für reelle Darstellungen Produkte aus den Koordinaten: $xx, xy, \dots, zz$. Mit $T_{11}^{(\ell)}$ nach Gleichung (21) und eventuell $T_{21}^{(\ell)}$ und $T_{31}^{(\ell)}$ nach Gleichung (23) erhalten wir daraus die Linearkombinationen, die sich nach der 1. bzw. 2. und 3. Zeile von $D^{(\ell)}$ transformieren, also die Basisfunktionen $\psi_1^{(\ell)}$ bzw. $\psi_2^{(\ell)}$ und $\psi_3^{(\ell)}$. Dabei ergibt die Anwendung von T_{21} auf xx oder auf die mit T_{11} aus xx erhaltene Basisfunktion das gleiche Ergebnis. Die Koeffizienten in diesen Linearkombinationen sind aber genau die gesuchten Clebsch-Gordan-Koeffizienten, denn diese haben die Eigenschaft /177, 34/:

$$\psi_n^{(\ell)} = \sum_{\mu, \mu'} U_{q\mu\tau\mu'\ell n} \psi_\mu^{(q)} \psi_{\mu'}^{(\tau)} \quad (24)$$

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß eine irreduzible Darstellung mehrmals in der Reduktion von $D_2^{(v)}$ vorkommen kann. Es gelte also z.B. $D^{(\ell)} = D^{(\ell')}$ für $\ell \neq \ell'$. Dann ist jede Linearkombination von $\psi_n^{(\ell)}$ und $\psi_n^{(\ell')}$ wieder eine Basisfunktion zur n -ten Zeile von $D^{(\ell)}$ und damit jede Linearkombination von $U_{q\mu\tau\mu'\ell n}$ und $U_{q\mu\tau\mu'\ell' n}$ wieder ein Clebsch-Gordan-Koeffizient.

4. Beispiele

An einigen typischen Beispielen soll nun die Theorie erläutert werden. Als Beispiel einer Punktgruppe mit lauter reellen eindimensionalen Darstellungen soll $\mathcal{C}_{2v}$ dienen.

a) $\mathcal{C}_{2v} = m\bar{2}$

Die Ordnung der Gruppe ist $[\mathcal{C}_{2v}] = 4$. Die 4 Matrizen der Symmetrioperationen bezogen auf die Kristallhauptrichtungen (die Wahl der Achsen erfolgt immer

	E	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
$D^{(\nu)}$	$\begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

$D_2^{(\nu)}$ (Diagonalglieder)

Indizes (Gl.5)	$=D^{(q)}$			
1111	1	1	1	A_1
1212	1	1	-1	A_2
1313	1	-1	1	B_1
2121	1	1	-1	A_2
2222	1	1	1	A_1
2323	1	-1	-1	B_2
3131	1	-1	1	B_1
3232	1	-1	-1	B_2
3333	1	1	1	A_1

	A_1	A_2	B_1	B_2
$\psi^{(q)} =$	z	-	x	y
Raman-tensor	$\begin{bmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & & \\ & e & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} f & & \\ & g & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & i & \\ & & h \end{bmatrix}$

Tabelle 1 : Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v} = mm2$. Matrizen für $D^{(\nu)}$ und die irreduziblen Darstellungen. Angabe der nichtverschwindenden Elemente der Diagonalmatrizen von $D_2^{(\nu)}$ und der irreduziblen Darstellungen, denen ihre Zeilen entsprechen; schließlich die Basisfunktionen, soweit die betreffende Darstellung in $D^{(\nu)}$ enthalten ist, und die Raman-tensoren.

nach NYE /235/) sind Diagonalmatrizen. Sie sind also schon die Darstellungsmatrizen $D^{(v)}(R)$ in vollständig reduzierter Form (s. Tabelle 1). Die vier eindimensionalen irreduziblen Darstellungen in der Bezeichnung von /261/ sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Die Reduktion von $D^{(v)}$ lautet, wie man sofort aus den Matrizen ablesen kann: $D^{(v)} = B_1 \oplus B_2 \oplus A_1$. Da sich aber die Zeilen der Matrizen auf x, y, z beziehen, muß x die Basisfunktion von B_1 , y von B_2 und z von B_3 sein. Dieses Ergebnis liefert auch der Projektionsoperator: $T^{(B_1)}(x) = x$, $T^{(B_2)}(y) = y$, $T^{(A_1)}(z) = z$, alle anderen Kombinationen ergeben 0, Komponentenindizes am Projektionsoperator entfallen für eindimensionale Darstellungen.

Die Kronecker-Quadrat-Darstellung $D_2^{(v)}$ besteht aus 9×9 -Matrizen. Sie hat wieder Diagonalform und ist also vollständig reduziert. Daraus lassen sich sofort die irreduziblen Bestandteile ablesen (s. Tabelle 1). Insgesamt kommt A_1 dreimal, die anderen Darstellungen je zweimal vor. Für diese Anordnung der Darstellungen ist daher U die 9×9 -Einheitsmatrix und man erhält die Ramantensoren einfach durch Zusammenstellung der richtigen Indekskombinationen: A_1 steht in der 1., 5. und 9. Spalte von U , die dazugehörigen nichtverschwindenden Komponenten sind in der 1., 5. bzw. 9. Zeile. Wegen der unsymmetrischen Indizierung von U tragen diese aber die Indizes 11, 22, 33. Da sich hier 1, 2, 3 direkt auf x, y, z bezieht, wird der Ramantensor: $\begin{pmatrix} a & b & c \\ & & \end{pmatrix}$, wobei die 3 Konstanten $c(1\ 1\ 1) = a$, $c(2\ 2\ 5) = b$, $c(3\ 3\ 9) = c$ voneinander unabhängig sind. Ebenso ergeben sich die Tensoren für die anderen 3 Darstellungen.

Die Anwendung des Projektionsoperators liefert: $T^{(A_1)}(xx) = xx$, $T^{(A_1)}(yy) = yy$, $T^{(A_1)}(zz) = zz$, also den gleichen Tensor. Alle 4 Tensoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

E	C_3^{000}	C_3^{100}	C_3^{010}	C_3^{001}	C_3^{000}
1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 1.0 0.0
0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0
0.0 0.0 1.0	0.0 1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	1.0 0.0 0.0
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
					A_1
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
					A_2
1.0 0.0	-0.5-0.9	-0.5-0.9	-0.5-0.9	-0.5-0.9	-0.5 0.9
0.0 1.0	0.9-0.5	0.9-0.5	0.9-0.5	0.9-0.5	-0.9-0.5
					E
1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 1.0 0.0
0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0
0.0 0.0 1.0	0.0 1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	1.0 0.0 0.0
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
					F_1
1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 1.0 0.0
0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0
0.0 0.0 1.0	0.0 1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	1.0 0.0 0.0
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
					F_2

Tabelle 2: Punktgruppe $T_d = \bar{4}3m$. Matrizen für $D^{(v)}$ und die irreduziblen Darstellungen, Clebsch-Gordan-Koeffizienten und Ramantensoren.

$\bar{C}_3^{100}$	$\bar{C}_3^{010}$	$\bar{C}_3^{001}$	C_1^x	C_2^y	C_2^z	
0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	A ₁
0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	
-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	A ₂
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	E
-0.5 0.9	-0.5 0.9	-0.5 0.9	1.0 0.0	1.0 0.0	1.0 0.0	F ₁
-0.9-0.5	-0.9-0.5	-0.9-0.5	0.0 1.0	0.0 1.0	0.0 1.0	
0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	
0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	F ₂
-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	
0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	
0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	F ₂
-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	
0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	

S_4^z	S_4^z	S_4^x	S_4^x	S_4^x	S_4^y	S_4^y
0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	
1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	
0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	A_1
-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	A_2
1.0 0.0	1.0 0.0	-0.5-0.9	-0.5-0.9	-0.5 0.9	-0.5 0.9	E
0.0-1.0	0.0-1.0	-0.9 0.5	-0.9 0.5	0.9 0.5	0.9 0.5	
0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	F_1
-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	
0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	
0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	F_2
1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	
0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	

$\sigma_{(x_1)z}$	$\sigma_{(y, \bar{y})z}$	$\sigma_y(x_1z)$	$\sigma_y(\bar{y}, z)$	$\sigma_x(y, z)$	$\sigma_x(\bar{y}, z)$	
0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	A_1
1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	
0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	A_2
-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	
1.0 0.0	1.0 0.0	-0.5 0.5	-0.5 0.9	-0.5-0.9	-0.5-0.9	E
0.0-1.0	0.0-1.0	0.9 0.5	0.9 0.5	-0.9 0.5	-0.9 0.5	
0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	F_1
-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0 0.0-1.0	0.0 0.0 1.0	
0.0 0.0-1.0	0.0 0.0-1.0	-1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	
0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	F_2
1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0-1.0	
0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0-1.0 0.0	

	A_1	$E, 1$	$E, 2$	$F_{1,1}$	$F_{1,2}$	$F_{1,3}$	$F_{2,1}$	$F_{2,2}$	$F_{2,3}$
xx	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0
xy	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	0	$1/\sqrt{2}$
xz	0	0	0	0	$-1/\sqrt{2}$	0	0	$1/\sqrt{2}$	0
yx	0	0	0	0	0	$-1/\sqrt{2}$	0	0	$1/\sqrt{2}$
yy	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0
yz	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	0
zx	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	0	$1/\sqrt{2}$	0
zy	0	0	0	$-1/\sqrt{2}$	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	0
zz	$1/\sqrt{3}$	$\sqrt{2}/\sqrt{3}$	0	0	0	0	0	0	0

A_1	$E, 1$	$E, 2$	$F_{1,1}$	$F_{1,2}$
$\begin{bmatrix} a \\ a \\ a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b \\ b \\ -2b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\sqrt{3} b \\ \sqrt{3} b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c \\ -c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -c \\ c \end{bmatrix}$

$F_{1,3}$	$F_{2,1}$	$F_{2,2}$	$F_{2,3}$
$\begin{bmatrix} c \\ -c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d \\ d \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d \\ d \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d \\ d \end{bmatrix}$

$\psi_{\mu}^{(F_2)} = \quad x \quad \quad y \quad \quad z$

Für diesen einfachen Fall lassen sich die Raman-tensoren auch ohne Schwierigkeiten den Angaben in den Charaktertabellen entnehmen, wo man unter $\mathcal{C}_{2v}$ bei A_1 angegeben findet /338, 50/: $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$.

b) $\mathcal{T}_d = \bar{4}3m$

Als ein Beispiel für irreduzibles $D^{(\nu)}$ soll die kubische Punktgruppe $\mathcal{T}_d$ dienen. Ihre Ordnung ist $[\mathcal{T}_d] = 24$. Die Matrizen von $D^{(\nu)}$ und den 5 irreduziblen Darstellungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Beim Vergleich findet man $D^{(\nu)} = D^{(F_2)}$. Die Eigenfunktionen werden vom Projektionsoperator und vom Transferoperator geliefert:

$$T_{11}^{(F_2)}(x) = x; \quad T_{21}^{(F_2)}(x) = y; \quad T_{31}^{(F_2)}(x) = z.$$

Als Reduktion der Kronecker-Quadrat-Darstellung findet man in der Multiplikationstafel (/177/, S. 89):

$$D_2^{(F_2)} = A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2.$$

A_2 kommt nicht vor, ist also ramaninaktiv. Die übrigen irreduziblen Darstellungen treten je einmal auf, die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind daher bis auf einen Phasenfaktor eindeutig bestimmt. Sie sind in /177/, S. 94 als 9 x 9-Matrix tabelliert. Diese Matrix ist in Tabelle 2 in unserer Bezeichnungsweise wiedergegeben. Daraus lassen sich sofort die Raman-tensoren zusammenstellen (Tabelle 2). Als Konstanten wurden dabei eingesetzt: $c(A_1) = \sqrt{3} a$, $c(E) = -\sqrt{6} b$, $c(F_1) = \sqrt{2} c$, $c(F_2) = \sqrt{2} d$.

Der Projektionsoperator liefert:

$$T^{(A_1)}(xx) = T^{(A_1)}(yy) = T^{(A_1)}(zz) = \frac{1}{3} \cdot (xx + yy + zz).$$

Die 3 Koeffizienten in der Linearkombination sind

$$\begin{aligned} & \text{gleich, d.h. nach Gleichung (24) ist } U_{F_2,1;F_2,1;A_1} = \\ & = U_{F_2,2;F_2,2;A_1} = U_{F_2,3;F_2,3;A_1} = \frac{1}{3}, \text{ was bis} \\ & \text{auf die Normierung dasselbe Ergebnis wie oben ergibt.} \end{aligned}$$

Ebenso ist die Übereinstimmung für die anderen Darstellungen:

$$T_{11}^{(E)}(xx) = \frac{1}{3}(xx+yy-2zz); \quad T_{21}^{(E)}\left(\frac{1}{6}(xx+yy-2zz)\right) = \frac{\sqrt{3}}{3}(-xx+yy);$$

$$T_{11}^{(F_1)}(yz) = \frac{1}{2}(yz-zy);$$

$$T_{21}^{(F_1)}\left(\frac{1}{2}(yz-zy)\right) = -\frac{1}{2}(xz-zx);$$

$$T_{31}^{(F_1)}\left(\frac{1}{2}(yz-zy)\right) = \frac{1}{2}(xy-yx).$$

Bei $T^{(F_2)}$ erhält man jeweils + in der Klammer.

Aus den Angaben in den Charaktertabellen läßt sich nur A_1 entnehmen /338, 143/: $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$. Bei den Angaben für E: $(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$ bleibt die numerische Beziehung zwischen beiden Linearkombinationen unbekannt. Bei F_1 ist nichts angegeben, da ein symmetrischer Tensor vorausgesetzt wird. Die Angabe für F_2 : $(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$ würde wohl für einen symmetrischen Tensor genügen.

Generell lassen sich die Tensoren für reelle eindimensionale Darstellungen stets nach den Angaben der Charaktertabellen konstruieren, für mehrdimensionale manchmal erraten.

c) $\mathcal{D}_4 = 422$

In der Punktgruppe $\mathcal{D}_4$ zerfällt $D^{(v)}$ in eine eindimensionale und eine zweidimensionale Darstellung:

$D^{(v)} = E \oplus A_2$. Die Eigenfunktionen sind:

$$T^{(A_2)}(z) = z; \quad T_{11}^{(E)}(x) = x; \quad T_{21}^{(E)}(x) = y.$$

Durch Ausmultiplikation von $(E \oplus A_2)^2$ mit Hilfe der Multiplikationstabelle in /177/, S. 45 findet man

$$D_2^{(v)} = 2A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E.$$

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten muß man aus mehreren Tabellen in /177/, S. 46 zusammensuchen. Aus der 4×4 -Matrix für die Reduktion von $E \oplus E$ (Tabelle 3) ergeben sich direkt die Tensoren für A_2 ,

B_1 und B_2 , da diese in der Reduktion von $D_2^{(v)}$ nur einmal enthalten sind:

$$U_{E,1 E,2 A_2} = - U_{E,2 E,1 A_2} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$U_{E,1 E,1 B_1} = - U_{E,2 E,2 B_1} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$U_{E,1 E,2 B_2} = U_{E,2 E,1 B_2} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Für A_1 muß zu $U_{E,1 E,1 A_1} = U_{E,2 E,2 A_1}$ noch ein mit einer davon unabhängigen Konstanten multiplizierter Term treten, den wir aus der Multiplikationstabelle ($A_2 \otimes A_2 = A_1$) als $U_{A_2 A_2 A_1} = 1$ entnehmen.

Für E erhalten wir aus der 2×2 -Matrix für die Reduktion von $A_2 \otimes E$ (s. Tabelle 3):

$$U_{A_2 E,2 E,1} = - U_{A_2 E,1 E,2} = 1$$

Dieselben Clebsch-Gordan-Koeffizienten gelten auch für $E \otimes A_2$, müssen aber in den Ramantensoren mit einer unabhängigen Konstanten multipliziert werden. Daraus ergeben sich die Tensoren in Tabelle 3. Durch Anwendung des Projektionsoperators erhält man:

$$T^{(A_1)}(xx) = \frac{1}{2}(xx+yy), \quad T^{(A_1)}(zz)=zz$$

$$T^{(A_2)}(xy) = \frac{1}{2}(xy-yx), \quad T^{(B_1)}(xx) = \frac{1}{2}(xx-yy), \quad T^{(B_2)}(xy)=\frac{1}{2}(xy+yx)$$

$$T_{11}^{(E)}(yz)=yz, \quad T_{11}^{(E)}(zy)=zy, \quad T_{21}^{(E)}(yz)=-xz, \quad T_{21}^{(E)}(zy)=-zx.$$

Dies ist bis auf die Normierung das gleiche Ergebnis.

a) $\varphi_4 = 4$

Bei den 8 kristallographischen Punktgruppen mit komplexen Darstellungen treten mehrere Schwierigkeiten gleichzeitig auf: Erst hier kommen Definitionsunterschiede von Transformationsmatrizen (in /34/ und /177/ reziprok zueinander definiert), Basisfunktionen, Projektionsoperatoren und Clebsch-Gordan-Koeffizienten richtig zum Tragen. Bei reellen Darstellungen haben sie oft keinen Einfluß auf das Ergebnis. Wesentlicher

E	C_4^z				$\bar{C}_4^z$	C_2^z				C_2^x	C_2^y	$C_2^{(x y)}$	$C_2^{(y \bar{x})}$
1.0 0.0 0.0	0.0 -1.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0 1.0 0.0	0.0 -1.0 0.0	0.0 -1.0 0.0	0.0 0.0 -1.0
0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 -1.0 0.0	0.0 -1.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 1.0 0.0	1.0 0.0 0.0	1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0	-1.0 0.0 0.0
0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 1.0	0.0 0.0 -1.0	0.0 0.0 -1.0	0.0 0.0 -1.0	0.0 0.0 -1.0	0.0 0.0 -1.0	0.0 0.0 -1.0	0.0 0.0 -1.0	0.0 0.0 -1.0
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	A_1
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	A_2
1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	B_1
1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	B_2
1.0 0.0	0.0 -1.0	0.0 1.0	0.0 1.0	-1.0 0.0	-1.0 0.0	1.0 0.0	1.0 0.0	-1.0 0.0	0.0 1.0	0.0 1.0	0.0 -1.0	0.0 -1.0	E
0.0 1.0	1.0 0.0	-1.0 0.0	-1.0 0.0	0.0 -1.0	0.0 -1.0	0.0 -1.0	0.0 -1.0	0.0 1.0	1.0 0.0	1.0 0.0	-1.0 0.0	-1.0 0.0	

	A_1	A_2	B_1	B_2		$E, 1$	$E, 2$
$x x$	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$	0	$z x$	0	-1
$x y$	0	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$	$z y$	1	0
$y x$	0	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$			
$y y$	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	0			

$$\psi^{(q)} = \begin{matrix} A_1 & A_2 & B_1 & B_2 & E, 1 & E, 2 \\ \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & c \\ -c & \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} d & \\ & -d \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & e \\ e & \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & & \\ & & g \\ f & \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & & \\ & & -g \\ -f & \end{bmatrix} \\ z & & & & x & y \end{matrix}$$

Tabelle 3: Punktgruppe $\mathcal{D}_4 = 422$. Matrizen für $D^{(v)}$ und die 5 irreduziblen Darstellungen, Matrizen für die Reduktion von $E \otimes E$ bzw. $A_2 \otimes E$ /177/, Ramantensoren und Basisfunktionen.

ist jedoch noch der Umstand, daß hier die Eigenfunktionen der komplexen Darstellungen $x - iy$ und $x + iy$ sind, also nicht mehr die Koordinaten selbst. Die Projektionsoperatormethode liefert jedoch auch hier die richtigen Linearkombinationen:

$$T^{(A)}(xx) = \frac{1}{2}(xx+yy); \quad T^{(A)}(xy) = \frac{1}{2}(xy-yx); \quad T^{(A)}(zz) = zz;$$

$$T^{(B)}(xx) = \frac{1}{2}(xx-yy); \quad T^{(B)}(xy) = \frac{1}{2}(xy+yx);$$

$$T^{(E_1)}(xz) = \frac{1}{2}(xz-iyz); \quad T^{(E_1)}(zx) = \frac{1}{2}(zx-izy); \quad T^{(E_1)} \text{ komplex}$$

konjugiert dazu.

Für A und B lassen sich daraus sofort die richtigen Ramantensoren zusammenstellen (s. Tabelle 4). Umständlicher ist das Verfahren, wenn man von den Tabellen /177/ ausgeht, weil man die Clebsch-Gordan-Koeffizienten auf die gewünschten Basisfunktionen

$$\begin{array}{cccccccccccc} 1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -1.0 & 0.0 & -1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 \\ 0.0 & 1.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -1.0 & 0.0 & -1.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} E & C_4 & C_2 & \bar{C}_4 & A & B \\ 1.0 & 1.0 & 1.0 & 1.0 & & \\ 1.0 & -1.0 & 1.0 & -1.0 & & \\ 1.0 & 0.0 & -1.0 & 0.0 & Re E(1) & \\ 0.0 & -1.0 & 0.0 & 1.0 & -Im E(1) & \\ 1.0 & 0.0 & -1.0 & 0.0 & Re E(2) & \\ 0.0 & 1.0 & 0.0 & -1.0 & -Im E(2) & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} A & B & E_1 & E_2 & E^{(1)} & E^{(2)} \\ \begin{bmatrix} a & c \\ -c & a \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} d & e \\ e & -d \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} f & i \\ g & -ig \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} h & i \\ k & ik \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} x & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\beta & x \\ -\gamma & \gamma \end{bmatrix} \\ \psi^{(q)} = z & & x-iy & x+iy & x & y \end{array}$$

Tabelle 4: $\ell_4 = 4$. Matrizen für $D^{(\nu)}$ und die 4 irreduziblen Darstellungen, Ramantensoren und Basisfunktionen sowie ihre reelle Form.

x, y, z transformieren muß, und zwar mit dem Kron-
ecker-Quadrat der Transformationsmatrix
(siehe Sect. 18 γ in /34/).

$$V = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ i & -i & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix}$$

Das eigentliche Problem jedoch bilden die Tensoren für die beiden komplexen Darstellungen E,1 und E,2. Eine 'physikalisch-irreduzible' Darstellung /34/ muß reell sein, wegen der Realität der Gitterauslenkungen. Um aus den zueinander komplex konjugierten Darstellungen eine reelle zu erhalten, geht man von der Gruppe $\mathcal{P}$ zur 'Raum-Zeit-Gruppe' $\overline{\mathcal{P}} = \mathcal{P} + K \mathcal{P}$ über /33, 34/. Dabei ist K der Zeitumkehroperator, der der komplexen Konjugation entspricht (am einfachsten zu sehen an der Zeitabhängigkeit $e^{i\omega t}$). Das schließt E,1 und E,2 zu einer zweidimensionalen 'Co-Darstellung' (corepresentation) $E,1 \oplus E,2$ zusammen, die zur reellen Darstellung äquivalent ist, wie sie von den ersten zwei Zeilen der Transformationsmatrizen gebildet wird (Tabelle 4). Daraus folgt nach /33/, daß die beiden Tensoren zueinander komplex konjugiert sein müssen (nicht nur die Clebsch-Gordan-Koeffizienten). Das bedeutet für die Konstanten aus Tabelle 4: $h = f^*$, $k = g^*$. Schließlich kann man mit der oben angegebenen Matrix V (bzw. ihren ersten zwei Zeilen und Spalten) die Tensoren auf die übliche reelle Form transformieren:

$$P_{ij}(E^{(6)}) = \sum_{\tau=1,2} V_{\tau} P_{ij}(E, \tau)$$

wobei $E^{(1)}$ und $E^{(2)}$ die Zeilen der reellen zweidimensionalen Darstellung bedeuten (s. Tabelle 4).

5. Hyper-Ramaneffekte

Entwickelt man das durch einfallendes Licht in einem Medium induzierte Dipolmoment nach den Feldstärken, so erhält man

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \beta : \vec{E}^2 + \frac{1}{6} \gamma : \vec{E}^3 + \dots$$

: und : bezeichnen zwei bzw. drei Skalarprodukte mit $\vec{E}$ (zwei- bzw. dreimalige Verjüngung). Die Glieder 2. und 3. Ordnung in E entsprechen den Hyper-Ramaneffekten, die bei hohen Feldstärken auftreten können /202, 37, 321/. Die zugehörigen Hyperpolarisierbarkeitstensoren β und γ sind Tensoren 3. bzw. 4. Stufe. Die Polarisationsauswahlregeln für Hyper-Ramanstreuung an Molekülen wurden mehrfach tabelliert /100, 69, 210/. Daraus können auch die Hyper-Ramantensoren für eindimensionale reelle Darstellungen ohne Schwierigkeiten entnommen werden. Für mehrdimensionale Darstellungen existiert nur eine Arbeit von JHA und WOO /159/ über die kubischen Punktgruppen. Analog zur Theorie des Ramantensors sind die Elemente des Hyper-Ramantensors Linearkombinationen vom Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die Reduktion von $D_3^{(v)}$ bzw. $D_4^{(v)}$, deren Ermittlung aus den Tabellen jedoch langwierig sein dürfte. Der Projektionsoperator jedoch läßt sich in ähnlich einfacher (freilich umfangreicher) Weise auf die drei- und vierfachen Produkte von x, y, z anwenden. Zum Beispiel lautet das Ergebnis für die E-Darstellung der Punktgruppe $\bar{4}3m$:

$$T_{11} (xyz) = \frac{1}{6} (2xyz - xzy + 2yxz - yzx - zxy - zyx) = \psi_1$$

$$T_{21} (\psi_1) = \frac{\sqrt{3}}{6} (-xzy + yzx - zxy + zyx).$$

Das stimmt nur zum Teil mit /159/ überein.

Eine detaillierte Untersuchung, vor allem der komplexen Darstellungen, wäre wünschenswert.

Als Anlage zu dieser Arbeit (in den Druckexemplaren nicht enthalten) wurden vollständige Tabellen der Zerlegung von ^{polaren, kartesischen} Tensoren 1. bis 4. Stufe in die Anteile, die sich wie die irreduziblen Darstellungen der 32-kristallographi-

schen Punktgruppen transformieren, zusammengestellt. Sie wurden mit der Projektionsoperatormethode auf der Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums in München berechnet. Außerdem sind die Matrizen der Vektordarstellung $D^{(\nu)}$ und der irreduziblen Darstellungen wiedergegeben. Diese Tabellen sind für Interessenten erhältlich von:

Sektion Physik der Universität München

Lehrstuhl J. Brandmüller

Schellingstraße 4/III

8000 München 40.

II. POLARITONENTHEORIE

Mit langwelligen polaren optischen Phononen sind elektrische Polarisationsfelder und daher elektromagnetische Wellen verknüpft /39, 195/. HUANG /149, 150/ sagte 1951 die Existenz solcher gemischt mechanisch-elektromagnetischen Anregungszustände voraus. Diese Zustände und ihre Quanten sowie die analogen Anregungen im Exzitonenbereich wurden von HOPFIELD /146/ 1958 Polaritonen genannt. In der Folgezeit wurde die Theorie in verschiedener Hinsicht erweitert und vielfach experimentell bestätigt. Da inzwischen viele Übersichtsartikel vorliegen /147, 199, 64, 148, 250, 294, 116, 73, 23, 277, 51, 256, 225, 76, 77/, soll hier der Schwerpunkt auf die Diskussion der Dispersionsformeln für orthorhombische Kristalle gelegt werden, wie sie zur Deutung der Experimente in Teil V. und VI. benötigt werden.

1. Dispersionsgleichungen in orthorhombischen Kristallen

Die Grundgleichungen für langwellige Phononen /39/ lassen sich bei Gültigkeit der adiabatischen und der harmonischen Näherung aus der Energiedichte Φ des Kristalls ableiten /82/

$$\Phi = \frac{1}{2} \vec{u}^t \cdot L \cdot \vec{u} - \vec{u}^t \cdot M \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \vec{E}^t \cdot N \cdot \vec{E} \quad (25)$$

$\vec{u}$ ist dabei der Vektor der Gitterauslenkungen. Seine Dimension ist 3 l, wenn in der Einheitszelle l Atome enthalten sind. $\vec{E}$ ist die Feldstärke des makroskopischen elektrischen Feldes. Die Dimensionen der Matrizen L, M, N sind dementsprechend 3l x 3l, 3l x 3 bzw. 3 x 3.

Um einfachere Gleichungen zu erhalten, muß Gleichung (25) in drei Schritten umgeformt werden: a) Der Auslenkungsvektor $\vec{u}$ wird durch einen reduzierten Schwingungsvektor $\vec{w}$ ersetzt mit den Komponenten $w_i = \sqrt{\rho_i} u_i$,

wobei ρ_i die Masse des Atoms ist, dessen Auslenkung durch u_i beschrieben wird. Dementsprechend müssen auch L und M umgeformt werden /82, 212/. b) Durch eine orthogonale Transformation wird L diagonalisiert. Dabei geht $\vec{w}$ in den Vektor der Normalkoordinaten über. Da jedoch die einzelnen Normalkoordinaten durch das elektrische Feld mittels M gekoppelt bleiben, spricht man hier von Quasi-Normalkoordinaten /212/. c) Unter den 3 l Schwingungen, die durch die Normalkoordinaten beschrieben werden, sind die 3 akustischen Schwingungen und i.a. auch unpolare optische Schwingungen enthalten. Da diese im folgenden nicht von Interesse sind, soll die Dimension der Vektoren und Matrizen erniedrigt werden, und zwar durch Weglassen der Zeilen und Spalten, die sich auf akustische oder unpolare optische Schwingungen beziehen. Mit diesen Änderungen geht Gleichung (25) über in

$$\vec{\Phi}' = -\frac{1}{2} \vec{Q}^t \cdot B^{11} \cdot \vec{Q} - \vec{Q}^t \cdot B^{12} \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \vec{E}^t \cdot B^{22} \cdot \vec{E} \quad (26)$$

Wenn der Kristall n' polare optische Schwingungen besitzt, ist $\vec{Q}$ n' -dimensional; die Dimensionen der Matrizen B^{11} , B^{12} , B^{22} sind entsprechend $n' \times n'$, $n' \times 3$ bzw. 3×3 . Es gilt $B^{22} \equiv N$, da an $\vec{E}$ nichts geändert wurde. Aus Gleichung (26) lassen sich nun die Grundgleichungen ableiten /188/:

$$\ddot{\vec{Q}} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \vec{Q}} = B^{11} \cdot \vec{Q} + B^{12} \cdot \vec{E} \quad (27)$$

$$\vec{P} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \vec{E}} = B^{21} \cdot \vec{Q} + B^{22} \cdot \vec{E} \quad (28)$$

B^{21} ist die zu B^{12} transponierte Matrix.

Wir führen nun als Lösungsansatz für $\vec{Q}$, $\vec{E}$ und $\vec{P}$ ebene Wellen mit der Zeit- und Ortsabhängigkeit $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)$ ein. Damit ergibt sich

$$\ddot{\vec{Q}} = -\omega^2 \vec{Q} = B^{11} \cdot \vec{Q} + B^{12} \cdot \vec{E} \quad (29)$$

Aus Gleichungen (28) und (29) kann $\vec{Q}$ eliminiert werden:

$$\vec{P} = [-B^{21} \cdot (B^{11} + \omega^2 I^{(n)})^{-1} \cdot B^{12} + B^{22}] \cdot \vec{E} \quad (30)$$

$I^{(n)}$ ist dabei die $n \times n$ -Einheitsmatrix. $\vec{P}$ ist also eine homogene lineare Vektorfunktion von $\vec{E}$.

Die Polaritonen müssen aber auch den elektromagnetischen Grundgleichungen genügen, den Maxwell-Gleichungen, die wir für unmagnetische Isolatoren ansetzen /313, 275, 211/:

$$\text{div } \vec{D} = 0; \quad \text{div } \vec{H} = 0; \quad \text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}; \quad \text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (31)$$

Mit dem Ansatz ebener Wellen, wie oben, folgt daraus /211/:

$$\vec{D} = n^2 (\vec{E} - \vec{s} \vec{s} \cdot \vec{E}) \quad (32) \quad \text{mit } \vec{s} = \frac{\vec{k}}{k}; \quad n = \frac{ck}{\omega}.$$

Aus $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$ und $\vec{P} = \eta \cdot \vec{E}$ nach Gleichung (30) ergibt sich $\vec{D} = (4\pi \eta + I^{(3)}) \cdot \vec{E}$, was mit der Form der 'Materialgleichung' $\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$ (33) übereinstimmt.*) Auch im Fall der Polaritonen läßt sich also wie in der gewöhnlichen Kristalloptik die dielektrische Funktion ϵ definieren. Sie ist hier allerdings stark frequenzabhängig.

Im Folgenden soll die Diskussion auf Kristalle beschränkt werden, bei denen die Hauptachsen des ϵ -Tensors durch die Kristallsymmetrie festgelegt sind. Das schließt triklone und monokline Symmetrie aus. Bei orthorhombischen Kristallen stimmen diese Hauptachsen mit den rechtwinkligen Kristallachsen x, y, z überein (festgelegt durch zweizählige Symmetrieachsen bzw. Spiegelebenen). In diesem Fall beschreiben die Normalkoordinaten Q_1 in

*) Hier wird der Einfluß der optischen Aktivität vernachlässigt /313/, s. dazu auch S. 79.

Gleichungen (26) bis (29) Schwingungen mit Dipolmomenten parallel zu x, y oder z. Wir denken uns die Anordnung der Normalschwingungen so, daß die ersten m_1 Koordinaten Q_1 Schwingungen $\parallel$ x, die nächsten m_2 Schwingungen $\parallel$ y und schließlich m_3 Schwingungen $\parallel$ z beschreiben. Dann ist $m_1 + m_2 + m_3 = n$.

Auf dieses Koordinatensystem bezogen ist ϵ diagonal mit den Diagonalelementen $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$.

Aus Gleichungen (32), (33) und der Diagonalität von ϵ folgt direkt /313/ die verallgemeinerte Fresnel'sche Normalengleichung /211, 212/:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{S_i^2}{\frac{1}{\epsilon_i} - \frac{1}{n^2}} = 0 \quad (34)$$

Eine äquivalente Form wurde schon 1960 von PEKAR diskutiert /242/. Für die Diagonalelemente der dielektrischen Funktion können verschiedene Ausdrücke eingesetzt werden. Für ramanspektroskopische Untersuchungen am günstigsten ist die faktorisierte Form nach KUROSAWA /183/:

$$\epsilon_{\alpha}(\omega) = \epsilon_{\alpha}^{\infty} \prod_{i=1}^{m_{\alpha}} \frac{(\omega_{i\alpha}^{\ell})^2 - \omega^2}{\omega_{i\alpha}^2 - \omega^2} \quad (35)$$

Für infrarotspektroskopische Untersuchungen ist die folgende Form gebräuchlich:

$$\epsilon_{\alpha}(\omega) = \epsilon_{\alpha}^{\infty} + \sum_{i=1}^{m_{\alpha}} \frac{S_{i\alpha} \omega_{i\alpha}^2}{\omega_{i\alpha}^2 - \omega^2} \quad (36)$$

wobei $S_{i\alpha}$ die Oszillatorstärke des i-ten Phonons mit Polarisation in Richtung α ist. Durch Vergleich von Gleichung (30) und $\vec{p} = \frac{\epsilon - I^{(3)}}{4\pi} \cdot \vec{E}$ ergibt sich

$$\varepsilon_{\alpha}(\omega) = 1 + 4\pi B_{\alpha\alpha}^{22} + \sum_{i=m_{\alpha-1}+1}^{m_{\alpha}} \frac{4\pi (B_{\alpha i}^{12})^2}{1 - B_{ii}^{11} - \omega^2} \quad (37)$$

mit $m_0 = 0$.

Durch Vergleich von Gleichungen (35) bis (37) erhält man

$$B_{ii(\alpha)}^{11} = -\omega_{i\alpha}^2 \quad (38)$$

Die durchlaufende Zählung der Diagonalelemente wurde dabei durch 3 Zählungen für die 3 Hauptrichtungen ersetzt.

$$B_{\alpha\alpha}^{22} = \frac{\varepsilon_{\alpha}^{\infty} - 1}{4\pi} \quad (39)$$

$$(B_{k\alpha}^{12})^2 = \frac{\varepsilon_{\alpha}^{\infty}}{4\pi} \frac{\prod_{j=1}^{m_{\alpha}} ((\omega_{j\alpha}^e)^2 - \omega_{k\alpha}^2)}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{m_{\alpha}} (\omega_{j\alpha}^2 - \omega_{k\alpha}^2)} \quad (40)$$

für $m_{\alpha-1} + 1 \leq k \leq m_{\alpha}$

Die übrigen Elemente von B^{12} und die Außerdiagonalelemente von B^{11} und B^{22} verschwinden /212/.

Durch Beseitigung der Nenner in Gleichung (34) ergibt sich die für die Diskussion und die numerische Lösung besonders günstige Form

$$\begin{aligned} & n^4 (s_1^2 \varepsilon_1 + s_2^2 \varepsilon_2 + s_3^2 \varepsilon_3) + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 - \\ & - n^2 [s_1^2 \varepsilon_1 (\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + s_2^2 \varepsilon_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_3) + s_3^2 \varepsilon_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)] = \end{aligned} \quad (41)$$

$= 0$

Die Dispersionskurven der Polaritonen für beliebige Wellenvektorrichtungen erhält man direkt aus dieser quadratischen Gleichung für n , mit $k = n \frac{\omega}{c} = 2\pi n \nu$, wobei ν die Wellenzahl der Schwingung bedeutet.

2. Gültigkeitsbereich und Grenzfälle

Die Koeffizientenmatrizen B^{ij} in Gleichung (26) wurden als konstant, d.h. unabhängig von k angesetzt. Das ist äquivalent (s. Gleichung (37)) mit der k -Unabhängigkeit von $\epsilon_{\alpha}(\omega)$. Räumliche Dispersion (spatial dispersion) wurde vernachlässigt. Da diese aber auch im Zusammenhang mit Polaritonen immer wieder diskutiert wird /2, 225/, soll hier der Gültigkeitsbereich dieser Näherung angegeben werden.

Aus verschiedenen mikroskopischen Theorien folgt nach /77/, Abschn. 4.13, die Konstanz der Koeffizientenmatrizen für $k \ll 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bedingung ist gut erfüllt für die Wellenvektorbeträge, die bei Ramanstreuung mit Erregung im Sichtbaren erreicht werden können. Bei Rückstreuung an KNbO_3 mit einem Cd-Laser ergibt sich z.B. $k = 2 \cdot 2\pi \cdot n \cdot \nu_i = 4\pi \cdot 2.5 \cdot 22650 \text{ cm}^{-1} \approx 712000 \text{ cm}^{-1}$. Noch besser ist die Näherung im Polaritonenbereich erfüllt, wo die Wellenvektorbeträge etwa bei $10^3 \leftrightarrow 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ liegen.

Für einen besonders interessanten Fall liegen experimentelle Ergebnisse vor. In optisch aktiven einachsigen Kristallen ändert sich für kleine Wellenvektoren parallel zur optischen Achse die dielektrische Funktion nicht nur quadratisch, sondern linear mit k . Der Hauptbeitrag dazu kommt von einer linearen Aufspaltung der für $k = 0$ zweifach entarteten Schwingungen in zwei gegenläufig zirkular polarisierte Phononen /225/. Für α -Quarz /253/ und Tellur /254/ wurden diese Aufspaltungen von PINE und DRESSELHAUS ramanpektroskopisch gemessen. Sie betrugen

bei Rückstreuung $0.2 \leftrightarrow 0.6 \text{ cm}^{-1}$. Am Rand des Polaritonenbereichs ($k \approx 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) würden daher die Aufspaltungen nur etwa $0.019 \leftrightarrow 0.024 \text{ cm}^{-1}$ betragen, was weit unterhalb von Linienbreiten und apparativem Auflösungsvermögen liegt. Daher kann im Bereich der Phonon-Polaritonen die räumliche Dispersion vernachlässigt werden, das heißt die Änderungen der kurzreichweitigen Gitterkräfte haben keine meßbaren Änderungen der Polaritonenfrequenzen zur Folge. Die Dispersionerscheinungen für diese kleinen Wellenvektoren, Betragsdispersion wie Richtungsdispersion, sind allein durch die elektrischen Felder langer Reichweite verursacht. Für Exziton-Polaritonen allerdings kann die Situation anders sein.

Wegen des Ansatzes (26) mit konstanten Koeffizienten ist die Theorie von vornherein auf das Zentrum der 1. Brillouinzone, also auf die langwelligen Phononen beschränkt. So bedeutet auch der Grenzübergang $k \rightarrow \infty$ in Gleichung (34) oder (41) nur den Übergang zu Wellenvektoren, die groß sind gegenüber denjenigen von reinen elektromagnetischen Wellen der betreffenden Frequenz

$$k \gg n^\infty \frac{\omega}{c}$$

Hier ist n^∞ der Anteil des Brechungsindex, der von elektronischen Übergängen herrührt. Das entspricht immer noch dem Grenzfall $k = 0$ der gewöhnlichen Gittertheorie und gilt etwa für $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} < k < 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

Der andere Grenzfall der Polaritonentheorie, $k \rightarrow 0$, beschreibt Gitterwellen mit Wellenlängen, die groß sind gegen die elektromagnetischen Wellenlängen (für $\omega > 0$), also etwa $k < 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Auch die beiden Grenzwerte $\omega \rightarrow \infty$ und $\omega \rightarrow 0$ sind, speziell für die KUROSAWA-Formel (35), von Wichtigkeit. Für sehr große ω , d.h. $\omega \gg \omega_{i\alpha}$, liefert Gleichung (35):

$\epsilon_\alpha = \epsilon_\alpha^\infty$. Das ist die 'hochfrequente' Dielektrizitätskonstante, die allein durch die Elektronenübergänge be-

stimmt ist (s.o. $n^\infty = \sqrt{\epsilon^\infty}$). Andererseits muß die Frequenz ' $\omega \rightarrow \infty$ ' aber noch weit vom untersten Elektronenübergang entfernt sein. In vielen Kristallen zeigt der (elektronische) Brechungsindex auch im Infraroten noch deutliche Dispersion, so daß man besser in Gleichung (35) die Konstante ϵ_α^∞ durch eine langsam veränderliche Funktion $\epsilon_\alpha^\infty(\omega)$ ersetzt, indem man z.B. eine Formel für die Dispersion des (elektronischen) Brechungsindex (Sellmeier-Gleichung) bis in die Polaritonenregion extrapoliert.

Der andere Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ liefert

$$\epsilon_\alpha(0) = \epsilon_\alpha^0 = \epsilon_\alpha^\infty \prod_{i=1}^{m_\alpha} \frac{(\omega_{i\alpha}^L)^2}{\omega_{i\alpha}^2} \quad (42)$$

Das ist die verallgemeinerte LYDDANE-SACHS-TELLER-Relation (LST-Relation) /82/, die den Zusammenhang von ϵ^0 und ϵ^∞ , der statischen und der 'hochfrequenten' Dielektrizitätskonstante, herstellt. ϵ^0 muß dabei unterhalb der optischen Phononenfrequenzen, aber oberhalb von piezoelektrischen Resonanzen gemessen werden, z.B. bei 100 MHz.

3. Diskussion der Polaritonendispersion in orthorhombischen Kristallen

Langwellige Phononen

Zunächst sollen die langwelligen optischen Phononen diskutiert werden, deren Dispersionsgleichung man nach dem oben Gesagten durch den Grenzübergang $k \rightarrow \infty$ (bei endlichem ω) erhält. Das ist gleichbedeutend mit der elektrostatischen Näherung (Vernachlässigung der Retardierung).

Für große n überwiegt in Gleichung (41) der erste Summand. Durch Einsetzen von Gleichung (35) und Durch-

multiplizieren mit dem Produkt der Nenner erhält man Gleichung (43), die kompliziert aussieht, aus der man aber am besten die Lösungen ablesen kann:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_1^\infty s_1^2 \prod_i ((\omega_{i1}^\ell)^2 - \omega^2) \prod_j (\omega_{j2}^2 - \omega^2) \prod_k (\omega_{k3}^2 - \omega^2) + \\ & + \varepsilon_2^\infty s_2^2 \prod_i (\omega_{i1}^2 - \omega^2) \prod_j ((\omega_{j2}^\ell)^2 - \omega^2) \prod_k (\omega_{k3}^2 - \omega^2) + \\ & + \varepsilon_3^\infty s_3^2 \prod_i (\omega_{i1}^2 - \omega^2) \prod_j (\omega_{j2}^2 - \omega^2) \prod_k ((\omega_{k3}^\ell)^2 - \omega^2) = 0 \quad (43) \end{aligned}$$

Die Bereiche der Indizes sind jeweils $i = 1, \dots, m_1$,
 $j = 1, \dots, m_2$, $k = 1, \dots, m_3$.

a) Wellenvektor parallel zu einer Hauptrichtung

Ist der Phononenwellenvektor parallel zu einer Hauptrichtung, z.B. zur Richtung $\alpha = 1$, so gilt $s_2 = s_3 = 0$ und in Gleichung (43) bleibt nur der erste Summand übrig, der in $m_1 + m_2 + m_3$ nicht konstante Faktoren zerfällt. Die Lösungen sind

$\omega = \omega_{i1}^\ell$, ω_{j2} oder ω_{k3} (i, j, k w.o.). Durch Einsetzen in die Ausgangsgleichungen läßt sich zeigen, daß die Lösungen ω_{j2} und ω_{k3} transversale optische (TO) Wellen mit Auslenkungen und Polarisation (E verschwindet, s. II.5) parallel zu $\alpha = 2$ bzw.

$\alpha = 3$ beschreiben. ω_{i1}^ℓ dagegen beschreibt longitudinale optische (LO) Wellen. Damit ist die Bedeutung der Konstanten in Gleichung (35) klar: Die Pole $\omega_{i\alpha}$ der dielektrischen Funktion sind die Frequenzen der transversalen Wellen, die Nullstellen $\omega_{i\alpha}^\ell$ die der longitudinalen.

Daraus ergibt sich die folgende Anordnung der Phononenfrequenzen, weil sich Pole und Nullstellen

von ξ abwechseln müssen: abwechselnd transversal - longitudinal. Bei geeigneter Numerierung erhält man also: $\omega_{1\alpha} < \omega_{1\alpha}^{\ell} < \omega_{2\alpha} < \dots < \omega_{m\alpha} < \omega_{m\alpha}^{\ell}$.

$\xi_{\alpha}(\omega)$ ist positiv für $\omega_{i\alpha}^{\ell} < \omega < \omega_{i+1\alpha}$ und negativ für $\omega_{i\alpha} < \omega < \omega_{i\alpha}^{\ell}$.

b) Wellenvektor in einer Hauptebene

Liegt der Phononenwellenvektor z.B. in der xy-Ebene ($s_3 = 0$), so läßt sich Gleichung (43) aufspalten in:

$$\prod_k (\omega_{k3}^2 - \omega^2) = 0 \quad (44a)$$

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} = \tan^2 \varphi_2 = \frac{-\xi_2}{\xi_1} \quad (44b)$$

φ_2 ist der Winkel zwischen $\vec{s}$ und der y-Achse. Diese Aufspaltung ist völlig analog der, die auf die ordentlichen und außerordentlichen Phononen in optisch einachsigen Kristallen führt. Allerdings existiert bei orthorhombischen Kristallen für jede der 3 Hauptebenen eine solche Relation.

Die richtungsunabhängigen Phononen, Lösungen von Gleichung (44a), sind in z-Richtung, und damit senkrecht zur xy-Ebene polarisiert (s-Phononen). Die Phononen gemäß Gleichung (44b) dagegen sind richtungsabhängig und in der xy-Ebene polarisiert (p-Phononen). Die Frequenzen der $m_1 + m_2$ Richtungsdispersionszweige der p-Phononen gehen stetig bei Änderung von φ_2 von den Frequenzen ω_{j2}^{ℓ} oder ω_{i1} für $\varphi_2 = 0$ in die Frequenzen ω_{i1}^{ℓ} oder ω_{j2} für $\varphi_2 = 90^\circ$ über. Es gibt daher 4 Möglichkeiten für 'Kopplungen' in der xy-Ebene:

$$\begin{array}{ccccc}
 \vartheta_2: & 0^\circ & & & 90^\circ \\
 & y \text{ LO} & \longleftrightarrow & & x \text{ LO} \\
 & y \text{ LO} & \longleftrightarrow & & y \text{ TO} \\
 & x \text{ TO} & \longleftrightarrow & & x \text{ LO} \\
 & x \text{ TO} & \longleftrightarrow & & y \text{ TO}
 \end{array}$$

Für $0^\circ < \vartheta_2 < 90^\circ$ ist die Polarisation der p-Phononen gemischt transversal-longitudinal, auch bei TO-TO oder LO-LO-Kopplung. Die s-Phononen dagegen sind rein transversal für alle ϑ_2 .

Da die Polarisationen von s- und p-Phononen zueinander senkrecht sind, können sich die Dispersionskurven der beiden Typen von Phononen gegenseitig ohne Resonanzkopplung schneiden.

c) Allgemeine Richtung

Dreht man die Richtung des Wellenvektors aus der Hauptebene heraus, so koppeln alle Phononen miteinander und die oben erwähnten Schnittpunkte werden aufgehoben - es tritt Resonanzabstoßung auf. Alle Phononen sind gemischt transversal-longitudinal und ihre Polarisationsvektoren bezüglich der Hauptachsen verschieden orientiert.

Polaritonenbereich

Für den anderen Grenzfall, $k \rightarrow 0$ (bei $\omega > 0$), reduziert sich Gleichung (41) auf

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 = 0 \quad (45)$$

Die Lösungen sind richtungsunabhängig und gegeben durch die $m_1 + m_2 + m_3$ Nullstellen $\omega_{i\alpha}^{\ell}$ der dielektrischen Funktionen. Sie fallen also frequenzmäßig mit den longitudinalen Phononen zusammen. Für $k = 0$ ist ja auch anschaulich die Unterscheidung longitudinal - transversal nicht mehr möglich. Zusätzlich erhält man noch eine

doppelte Lösung $\omega = 0$: die untersten Polaritonenzweige haben für $k = 0$ verschwindende Frequenz. Die Steigung, mit der sie $\omega = 0$ erreichen, ist für die Hauptrichtungen gegeben durch

$$\frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\alpha}^0}} \quad (46)$$

Die Polaritonendispersionskurven müssen nun für jede Wellenvektorrichtung so verlaufen, daß sie die richtungsunabhängigen Lösungen $\omega_{i\alpha}^{\ell}$ (für $k = 0$) verbinden mit den i.a. richtungsabhängigen Frequenzen der langwelligen Phononen (für $k \rightarrow \infty$). Dabei dürfen Kreuzungspunkte zwischen zwei Dispersionszweigen nur auftreten, wenn deren Polarisationsrichtungen aufeinander senkrecht stehen.

d) Wellenvektor parallel zu einer Hauptrichtung

Für $s_2 = s_3 = 0$ z.B. ergibt sich aus Gleichung (41):

$$\epsilon_1 (n^2 - \epsilon_2) (n^2 - \epsilon_3) = 0$$

Die 3 Lösungstypen sind daher

$$\epsilon_1(\omega) = 0; \quad k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_2}; \quad k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_3} \quad (47)$$

Die erste Gleichung ist unabhängig von k , die Lösungen $\omega = \omega_{i1}^{\ell}$ gelten für den ganzen Polaritonenbereich, d.h. die rein longitudinalen Phononen verlaufen dispersionsfrei.

Im Verlauf der anderen Lösungen spiegelt sich vor allem die Struktur von ϵ_2 bzw. ϵ_3 wieder: Die Nullstellen von k sind die Nullstellen von ϵ_2 bzw.

ϵ_3 : ω_{i2}^{ℓ} bzw. ω_{i3}^{ℓ} . Die Pole ergeben die transversalen Frequenzen ω_{i2} bzw. ω_{i3} . Zwischen $\omega_{i\alpha}^{\ell}$ und $\omega_{i+1\alpha}^{\ell}$ steigt k monoton an und zwischen $\omega_{i\alpha}^{\ell}$ und $\omega_{i\alpha}^{\ell}$ existiert kein reeller Wellenvektor (Reststrahlenbereich). Für sehr kleine Frequenzen ist die Lösung

durch Gleichung (46) gegeben ($\alpha = 2, 3$). Für

$\omega > \omega_{m\alpha}^e$ geht die Dispersionskurve asymptotisch in die sogenannte Lichtgerade über:

$$\frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\alpha}^{\infty}}} \quad (48)$$

Die Gitterwellen gemäß den 3 Lösungstypen (47) sind jeweils zueinander senkrecht polarisiert und können sich daher ohne Resonanzphänomene schneiden.

e) Wellenvektor in einer Hauptebene

Ist $s_3 = 0$, so zerfällt Gleichung (41) in zwei Gleichungen:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_3} ; \quad k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{s_1^2 \epsilon_1 + s_2^2 \epsilon_2}} \quad (49)$$

Die erste Gleichung ist identisch mit der 3. Gleichung in (47). Die Lösungen sind unabhängig von $\vec{s}$. Für die senkrecht zur Hauptebene polarisierten Polaritonen (s-Polaritonen) ist daher die Betragsdispersion ungestört durch Richtungsdispersion. Die s-Polaritonen sind rein transversal.

Die p-Polaritonen dagegen, beschrieben durch die Lösungen der 2. Gleichung, hängen von $\vec{s}$ ab und sind gemischt transversal-longitudinal. Der qualitative Verlauf ihrer Dispersionskurven läßt sich mit folgendem einfachen Verfahren ermitteln:

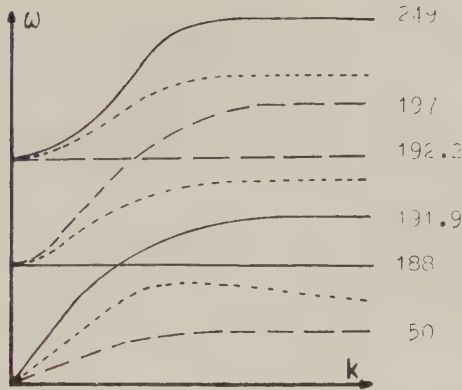


Abbildung 1: Schema der p-Polaritonen in der xy -Ebene (niederfrequenter Bereich) — $\vec{k} \parallel y$; --- $\vec{k} \parallel x$;allgemeine Richtung in der xy -Ebene. Die eingetragenen Wellenzahlen entsprechen einigen Phononen von KNbO_3 .

Man zeichnet in ein Koordinatensystem die Dispersionskurven der p-Polaritonen für $\vec{k} \parallel y$ ein, das sind $\omega = \omega_{i2}^{\ell}$ und $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1}$ (ausgezogene Kurven in Abbildung 1), und für $\vec{k} \parallel x$, also $\omega = \omega_{i1}^{\ell}$ und $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_2}$ (gestrichelte Kurven). Für allgemeine Richtungen (punktierte Kurven) bleiben die Lösungen bei $k = 0$ konstant. Die vorher aufgetretenen Schnittpunkte werden jetzt alle aufgehoben und für $k \rightarrow \infty$ müssen die Kurven jeweils zwischen einer Kurve für $\vec{k} \parallel y$ und $\vec{k} \parallel x$ liegen. Für eine feste Richtung $\vec{s}$ sind alle Kurven monoton steigend bei wachsendem k . Ändert man dagegen auch die Richtung von $\vec{k}$, z.B. in der Weise, wie es bei einem Lichtstreuexperiment unver-

meidlicherweise geschieht (s. III.7), so kann ω für größere k durchaus auch wieder abnehmen (überwiegende Richtungsdispersion).—Ein seltsamer Kurvenverlauf der in Fig. 3, 5 und 6 von Ref. /13/ angegeben wird, wäre allerdings auch dadurch nicht zu erklären. Außerdem scheint der Autor die zwei und 3 Jahre früher erschienenen Artikel von MERTEN /212, 214/ übersehen zu haben, die bereits allgemeinere Ergebnisse enthalten -.

Um die Ergebnisse eindeutig zu kennzeichnen, muß also bei jedem ω - k -Diagramm $\vec{s}$ und evtl. seine Änderung angegeben werden.

p- und s-Polaritonen sind zueinander senkrecht polarisiert und schneiden sich daher ohne Resonanz. Diese Schnittpunkte dürfen nicht verwechselt werden mit denen zwischen rein transversalen und longitudinalen Zweigen für Wellenvektoren in Hauptrichtungen, wie sie in Abbildung 1 zu sehen sind.

f) Allgemeine Richtung

Für allgemeine Richtungen stellt Gleichung (41) eine quadratische Gleichung in n^2 dar, die immer zwei verschiedene Lösungen hat, da die Diskriminante D stets positiv ist. Die Lösungen sind aber teilweise negativ und liefern dann keine reellen k -Werte. Jedesmal, wenn der Koeffizient von n^4 sein Vorzeichen ändert, also bei jeder TO-Frequenz $\omega = \omega_{i\alpha}$, muß man, um auf dem gleichen Polaritonen-zweig zu bleiben, auf die andere Lösung der quadratischen Gleichung (von $+\sqrt{D}$ auf $-\sqrt{D}$ und umgekehrt) übergehen.

Der prinzipielle Verlauf der Kurven läßt sich wieder an einer Schemazeichnung erläutern, die jedoch wesentlich komplizierter ist als bei b). Es sind mehr Lösungszweige beteiligt und die Ausgangswerte sind nicht mehr durch die Phononenfrequenzen allein festgelegt. Als Ausgangsrichtungen für Abbildung 2 wurden gewählt $\vec{k} \parallel y$ (ausgezogene Linien) und $\vec{k}$ in der xz -Ebene (gestrichelte Linien).

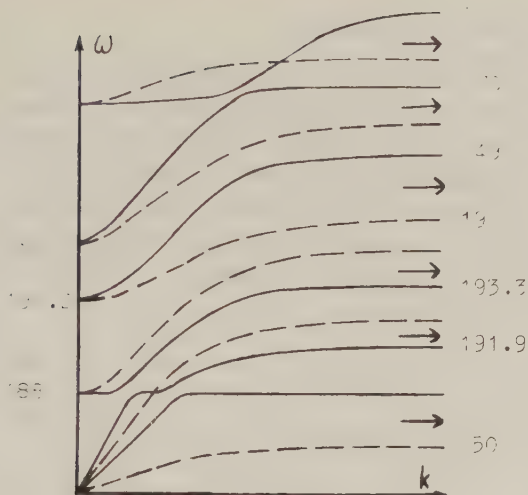


Abbildung 2: Schema zur Diskussion der Polaritonen-dispersion für allgemeine Richtungen im niederfrequenten Bereich von KNbO_3 . — $\vec{k}$ 'beinahe' (vgl. Text) parallel zu y ; --- $\vec{k}$ 'beinahe' in xz -Ebene. Die Grenzfrequenzen für allgemeine Richtung sind durch Pfeile angedeutet.

Die Lösungen für $\vec{k} \parallel y$ sind $\omega = \omega_{i2}^e$, $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1}$ und $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_3}$, jedoch wurden die Schnittpunkte schon als aufgehoben eingezeichnet. Das heißt $\vec{k}$ verläuft 'beinahe' $\parallel y$. Die Lösungen für $\vec{k}$ in der xz -Ebene entsprechen s-Polaritonen ($k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_2}$) und p-Polaritonen, deren Verlauf man zunächst wie in b) ermitteln muß. Der Schnittpunkt von s- und p-Polaritonen wurde in Abbildung 2 als aufgehoben eingezeichnet. Der Kurvenverlauf für allgemeine Richtungen wird daraus klar: unveränderte Frequenz für $k = 0$ und Grenzfrequenzen zwischen denen der Ausgangskurven (in Abbildung 2 durch Pfeile angedeutet).

4. Eigenvektoren der Polaritonen

Die Bestimmung der Vektoren $\vec{Q}$, $\vec{E}$ und $\vec{P}$ ist nötig zur Berechnung der Raman-Intensitäten. Zunächst wurde dieses Problem von BORSTEL und MERTEN /40/ numerisch gelöst. Durch Verallgemeinerung eines Ansatzes von HARTWIG u.a. /139/ konnten BORSTEL und MERTEN /41/ jedoch später auch explizite Formeln für die 3 Vektoren angeben. Ausgangspunkt dabei ist Gleichung (32), die sich mit $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ wie folgt schreiben läßt:

$$(\eta^2 I^{(3)} - \epsilon - \eta^2 \vec{s} \vec{s}) \cdot \vec{E} = 0 \quad (50)$$

Mit $s_x^2 = 1 - s_y^2 - s_z^2$ erhält man gemäß /42/ und 4.11 in /77/:

$$\begin{pmatrix} \eta^2 (s_y^2 + s_z^2) - \epsilon_x & -\eta^2 s_x s_y & -\eta^2 s_x s_z \\ -\eta^2 s_x s_y & \eta^2 (s_x^2 + s_z^2) - \epsilon_y & -\eta^2 s_y s_z \\ -\eta^2 s_x s_z & -\eta^2 s_y s_z & \eta^2 (s_x^2 + s_y^2) - \epsilon_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (51)$$

Die Determinante der Matrix verschwindet bei nicht-trivialer Lösbarkeit des Gleichungssystems. Die Umformung in ein inhomogenes Gleichungssystem ergibt:

$$\begin{pmatrix} \eta^2 (s_y^2 + s_z^2) - \epsilon_x & -\eta^2 s_x s_y \\ -\eta^2 s_x s_y & \eta^2 (s_x^2 + s_z^2) - \epsilon_y \\ -\eta^2 s_x s_z & -\eta^2 s_y s_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta^2 s_x s_z E_z \\ \eta^2 s_y s_z E_z \\ [\epsilon_z - \eta^2 (s_x^2 + s_y^2)] E_z \end{pmatrix} \quad (52)$$

Aus der 1. und 3. Zeile des Systems ergibt sich mit der Cramerschen Regel:

$$E_x = \frac{\det \begin{pmatrix} n^2 s_x s_z E_z & -n^2 s_x s_y \\ [\varepsilon_z - n^2 (s_x^2 + s_y^2)] E_z & -n^2 s_y s_z \end{pmatrix}}{\det \begin{pmatrix} n^2 (s_y^2 + s_z^2) - \varepsilon_x & -n^2 s_x s_y \\ -n^2 s_x s_z & -n^2 s_y s_z \end{pmatrix}} = \frac{s_x}{s_z} \frac{n^2 - \varepsilon_z}{n^2 - \varepsilon_x} E_z \quad (53)$$

Genauso erhält man aus der 2. und 3. Zeile

$$E_y = \frac{s_y}{s_z} \frac{n^2 - \varepsilon_z}{n^2 - \varepsilon_y} E_z \quad (54)$$

und demnach allgemein

$$E_\alpha = \frac{s_\alpha}{s_\beta} \frac{n^2 - \varepsilon_\beta}{n^2 - \varepsilon_\alpha} E_\beta \quad (55)$$

Gleichung (29) lautet in Komponentenschreibweise:

$$-\omega^2 Q_{(\alpha)k} = B_{kk(\alpha)}^{11} Q_{(\alpha)k} + B_{k\alpha}^{12} E_\alpha \quad (56)$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß einige Elemente von B^{11} und B^{12} verschwinden (Gleichungen (38) und 40)). Der Hilfsindex α bezeichnet wieder die Schwingungsrichtung. Mit Gleichung (38) folgt

$$Q_{(\alpha)k} = \frac{B_{k\alpha}^{12}}{\omega_{k\alpha}^2 - \omega^2} E_\alpha \quad (57)$$

Mit Gleichungen (55) und (57) schließlich können alle E_α und $Q_{(\alpha)k}$ als Funktionen nur einer Komponente von $\vec{E}$ ausgedrückt werden, die meist als Normierungsfaktor verwendet wird. Man kann natürlich auch andere Normierungen wählen /41, 77/. Über Richtung und Größe der Eigenvektoren läßt sich allgemein folgendes sagen (in /40/ und /216/ ist das Problem für einachsige Kristalle diskutiert):

a) $k \rightarrow \infty$

$\vec{E}$ ist immer rein longitudinal, bei rein transversalen Phononen verschwindet $\vec{E}$. Daher sind diese durch eine einzige Normalkoordinate gekennzeichnet. Zu jedem longitudinalen Phonon tragen dagegen alle Normalkoordinaten $Q_{(\alpha)i}$ der Richtung $\alpha \parallel \vec{k}$ verschieden gewichtet bei, da sie durch E_α gekoppelt werden. Man kann allerdings auch durch lineare Transformation zu anderen Normalkoordinaten gelangen, bei denen die LO's durch je eine einzige Normalkoordinate bestimmt sind /216/.

b) k endlich

$\vec{E}$ besitzt dann auch einen transversalen Anteil. Daher sind auch bei rein transversalen Polaritonen die Normalkoordinaten für eine Hauptrichtung gekoppelt. Bei longitudinalen Phononen zeigen die Eigenvektoren genausowenig wie die Frequenzen Betragsdispersion.

5. Gruppentheoretische Betrachtungen

Die gruppentheoretischen Betrachtungen in Kap. I. waren auf den Fall $k = 0$ beschränkt. Das trifft in guter Näherung für Ramanstreuung 1. Ordnung an Phononen zu, soweit diese nur durch die Gitterkräfte kurzer Reichweite bestimmt sind. In der Polaritonentheorie drückt sich diese Näherung durch die Konstanz der Koeffizientenmatrizen aus, siehe § 2. Durch die langreichweitigen Kräfte des makroskopischen elektrischen Feldes wird nun die Situation bei polaren Phononen stark verändert. Es erfolgt LO-TO-Aufspaltung, Betrags- und Richtungsdispersion. Da eine ausführliche Theorie, die das elektrische Feld a priori in die gruppentheoretische Klassifikation des Hamiltonoperators einbezieht, noch nicht existiert. (s. jedoch /330/, Kap. 4.4), muß das makro-

skopische Feld wie ein an den Kristall angelegtes äußeres Feld behandelt werden (vgl. Sect. 123 γ in /34/). Durch Anlegen eines äußeren Feldes wird i.a. die Symmetrie des Kristalls erniedrigt. Die neue Symmetrie wird beschrieben durch

$$\mathcal{G}' = \mathcal{G} \cap \mathcal{C}_{\infty v},$$

also durch die größte gemeinsame Untergruppe der Kristallpunktgruppe $\mathcal{G}$ und der Symmetriegruppe des E-Feldes $\mathcal{C}_{\infty v}$. Je nach Orientierung von $\vec{E}$, d.h. der C_{∞} -Achse, bezüglich des Koordinatensystems von $\mathcal{G}$ ergeben sich verschiedene $\mathcal{G}'$. Diese, sowie die Zusammenhänge zwischen den irreduziblen Darstellungen von $\mathcal{G}$ und $\mathcal{G}'$ lassen sich den Korrelationstabellen in /177/ entnehmen.

a) LO-TO-Aufspaltung

Üblicherweise wird dabei die Bezeichnungsweise so gewählt, daß sie der Aufspaltung von Energieniveaus durch Aufhebung der Entartung bei Symmetrierniedrigung entspricht. So spricht man z.B. bei der dreifach entarteten polaren Symmetrierasse F_2 in der Punktgruppe T_d ($= \bar{4}3m$) von einer Aufspaltung in eine zweifach entartete transversale und eine nicht entartete longitudinale Schwingung. Der Begriff 'Entartung' bezieht sich dabei ganz anschaulich auf die Freiheitsgrade der Schwingungsrichtung: für eine bestimmte Wellenvektorrichtung gibt es zwei äquivalente linear unabhängige Möglichkeiten der Polarisation einer transversalen Schwingung.

Wendet man allerdings die oben erläuterten Gedankengänge an, so muß man die transversale Schwingung immer noch als dreifach entartet beschreiben, da mit ihr kein makroskopisches elektrisches Feld verknüpft ist und sich daher die Symmetrie des Kristalls nicht erniedrigt. Bei der longitudinalen Schwingung dagegen

ergibt sich, wenn der Wellenvektor z.B. parallel zu einer kubischen Koordinatenachse ist, als neue Symmetriegruppe $\mathcal{G}' = \mathcal{C}_{2v}$ (= mm 2) (s. Tabelle 84 in /177/). Die dreifach entartete Schwingung 'spaltet auf':

(T_d) $F_2 \rightarrow A_1 + B_1 + B_2$ ($\mathcal{C}_{2v}$). Von diesen Schwingungsrassen kommt jedoch für die longitudinale Schwingung nur A_1 in Frage, denn nur dabei ist die Gitterauslenkung parallel zur ausgezeichneten Richtung, also zu $\vec{E}$ und $\vec{k}$.

Bei LO-TO-Aufspaltung von nicht entarteten Schwingungen ist die Sprechweise von der 'Aufhebung der Entartung' von vorneherein sinnlos. Aus den gruppentheoretischen Überlegungen ergibt sich z.B. für ein B_1 -LO-Phonon in der Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$ eine Symmetrierniedrigung $\mathcal{G}' = \mathcal{C}_s$ (= m) und die Korrelation ($\mathcal{C}_{2v}$) $B_1 \rightarrow A'$ ($\mathcal{C}_s$), s. Tabelle 20 in /177/, während für die TO-Phononen die Symmetrie erhalten bleibt. Bei einem A_1 -LO-Phonon dagegen gilt $\mathcal{G}' = \mathcal{G} = \mathcal{C}_{2v}$, so daß hier auch bei der longitudinalen Schwingung Symmetrie und Bezeichnung erhalten bleiben.

Für allgemeine k-Richtungen in nicht kubischen Kristallen ist die Symmetriegruppe stets $\mathcal{G}' = \mathcal{C}_1$ (= 1) und alle Phononen sind in der einzigen Symmetrierasse A zu klassifizieren.

Generell empfiehlt es sich daher, von einer 'Verschiebung der Energie-Niveaus' der longitudinalen Schwingungen durch das elektrische Feld zu sprechen, anstatt von einer 'Aufhebung der Entartung' oder einer 'Aufspaltung'. Von den 3 Komponenten einer dreifach entarteten Schwingung kommt nämlich, wie wir oben gesehen haben, wegen der Nebenbedingung $\vec{E} \parallel \vec{k}$ für ein LO-Phonon nur eine in Frage. Da eine konsequente Bezeichnungsweise wegen der nachträglichen Einführung eines 'äußeren' Feldes und wegen der Vermischung von Elementen aus der Gruppentheorie für $k = 0$ und $k > 0$

nicht durchführbar scheint, ist es wohl zweckmäßig, die Symmetriebezeichnungen von $k = 0$ beizubehalten. So kann man z.B. von einem F_2 -TO- und F_2 -LO-Phonon sprechen, wobei einem bewußt bleiben muß, daß das insgesamt nicht 6, sondern nur 3 Schwingungsfreiheitsgrade sind.

b) Polaritonenbereich

Mit rein transversalen Polaritonen, z.B. den s-Polaritonen von § 3 e, ist immer ein rein transversales E-Feld verknüpft. So gilt z.B. für die s-Polaritonen in der yz-Ebene eines Kristalls der Klasse $\mathcal{C}_2^v$: $\mathcal{C}_2^v = \mathcal{C}_s$ und die Korrelation $(\mathcal{C}_{2v}) B_1 \rightarrow A' (\mathcal{C}_s)$, während für die s-Polaritonen in der xy-Ebene die Symmetrie $A_1 (\mathcal{C}_{2v})$ erhalten bleibt. Für die p-Polaritonen dagegen ergibt sich in der xz- und yz-Ebene die Symmetrie $A' (\mathcal{C}_s)$ und in der xy-Ebene die niedrigste Symmetrie $A (\mathcal{C}_4)$. Diese gilt natürlich auch für alle Polaritonen mit allgemeiner k-Richtung.

Man kann auch die Entstehung der Polaritonen selbst, also die Kopplung Phonon-Photon, sowie die Schnittpunkte der Dispersionskurven gruppentheoretisch behandeln, s. /98/, Abschnitt 6.9, jedoch liefert das keine neuen Gesichtspunkte gegenüber der Diskussion in § 3, nur andere Bezeichnungen.

6. Konsequenzen der Phononen-Wechselwirkungen

Durch Einführen von Normalkoordinaten erreicht man eine Aufteilung der gekoppelten Ionenbewegungen in voneinander unabhängige harmonische Oszillatoren, die Phononen. Um eine in manchen Punkten bessere Näherung zu erhalten, kann man nachträglich als Störung wieder eine schwache Phononenwechselwirkung einführen. Dieses Quasiteilchen-Konzept /201/ hat seine Grenzen da, wo die Wechselwirkung zu stark, d.h. die Lebensdauer der Quasiteilchen zu kurz wird. Dieser Fall dürfte z.B. bei den räumlich gedämpften Polaritonen im Reststrahlenbereich

vorliegen. Im folgenden sollen einige Aspekte dieser Wechselwirkung diskutiert werden, die für KNbO_3 von Bedeutung sind.

a) Dämpfung

Da für die mikroskopische Berücksichtigung der anharmonischen Phononenwechselwirkungen und der Wechselwirkung mit Störstellen zumindest bei komplizierteren Kristallen sowohl fertig ausgearbeitete Theorien als auch die nötigen Kristalldaten fehlen, bietet sich die von MERTEN und Mitarbeitern /217, 219, 43, 187, 218, 4.10 in 77/ entwickelte makroskopische Dämpfungstheorie an, die unabhängig von speziellen mikroskopischen Modellen ist.

Zur Polaritonengrundgleichung (27) wird ein geschwindigkeitsabhängiger Dämpfungsterm hinzugefügt:

$$\ddot{\vec{Q}} + \Gamma(\omega) \cdot \dot{\vec{Q}} = B^{11} \cdot \vec{Q} + B^{12} \cdot \vec{E} \quad (58)$$

Γ ist dabei der Diagonaltensor der Dämpfungsfaktoren $\gamma_{\alpha j}(\omega)$. Damit ergibt sich wieder eine verallgemeinerte Fresnel-Gleichung (34), worin die ϵ_{α} jedoch explizit gegeben sind durch

$$\epsilon_{\alpha}(\omega) = \epsilon_{\alpha}^{\infty} + \sum_{i=1}^{m_{\alpha}} \frac{S_{i\alpha} \omega_{i\alpha}^2}{\omega_{i\alpha}^2 - i\omega \gamma_{\alpha i}(\omega) - \omega^2} \quad (59)$$

Ersetzt man die $\gamma_{\alpha j}(\omega)$ durch ihren jeweiligen Wert bei der Phononenfrequenz $\gamma_{\alpha j} = \gamma_{\alpha j}(\omega_{\alpha j})$ - mehr Information steht in der Regel nicht zur Verfügung! -, so läßt sich Gleichung (59) in einer zu Gleichung (35) analogen Form faktorisieren /187/:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\alpha}(\omega) &= \varepsilon_{\alpha}^{\infty} \prod_{i=1}^{m_{\alpha}} \frac{|\bar{\omega}_{\alpha i}^{\ell}|^2 - i\omega \gamma_{\alpha i}^{\ell} - \omega^2}{|\bar{\omega}_{\alpha i}|^2 - i\omega \gamma_{\alpha i}^{\ell} - \omega^2} = \\ &= \varepsilon_{\alpha}^{\infty} \prod_{i=1}^{m_{\alpha}} \frac{(\bar{\omega}_{\alpha i}^{\ell} - \omega)(\bar{\omega}_{\alpha i}^{\ell*} + \omega)}{(\bar{\omega}_{\alpha i} - \omega)(\bar{\omega}_{\alpha i}^* + \omega)}\end{aligned}\quad (60)$$

Dabei sind $\bar{\omega}_{\alpha j} = \omega_{\alpha j} - i \frac{\gamma_{\alpha j}^{\ell}}{2}$ und $\bar{\omega}_{\alpha j}^{\ell} = \omega_{\alpha j}^{\ell} - i \frac{\gamma_{\alpha j}^{\ell}}{2}$ die komplexen Frequenzen. Der Stern bedeutet komplexe Konjugation. Nach Ref. /218/ ergibt sich aus der BARKER'schen Summenregel /20/ die Konstanz der Summe aller Dämpfungsfaktoren bei Änderung von $\vec{k}$. Insbesondere erhält man

$$\sum_j \gamma_{\alpha j}^{\ell} = \sum_j \gamma_{\alpha j}^{\ell} \quad (\alpha = 1, 2, 3) \quad (61)$$

Da ε in Gleichung (34) nun komplex ist, ist auch der Brechungsindex n komplex und damit ω und/oder k . Die Grenzfälle mit reellem ω (sog. räumliche Dämpfung) und reellem k (sog. zeitliche Dämpfung) sind im wesentlichen realisiert bei IR-Absorption (mit senkrechtem Strahlungseinfall) und bei Ramanstreuung. Da diese Unterscheidung erst relativ spät klar wurde /278, 217/, brachten frühere Fehlinterpretationen /266/ die phänomenologische Dämpfungstheorie häufig in Mißkredit. Die Auswirkungen der beiden Dämpfungstypen auf die Polaritonendispersion sind sehr verschieden: Bei rein räumlicher Dämpfung zeigen die Dispersionskurven Umkehrpunkte bei endlichen k -Werten. Für größere k existieren dann keine Polaritonen und dementsprechend auch keine langwelligen Phononen (!). In Abbildung 3 ist das am Beispiel der ordentlichen Polaritonen des einachsigen LiNbO_3 gezeigt. Die Eingangsdaten für die Rechnung sind /74, 22/ entnommen.

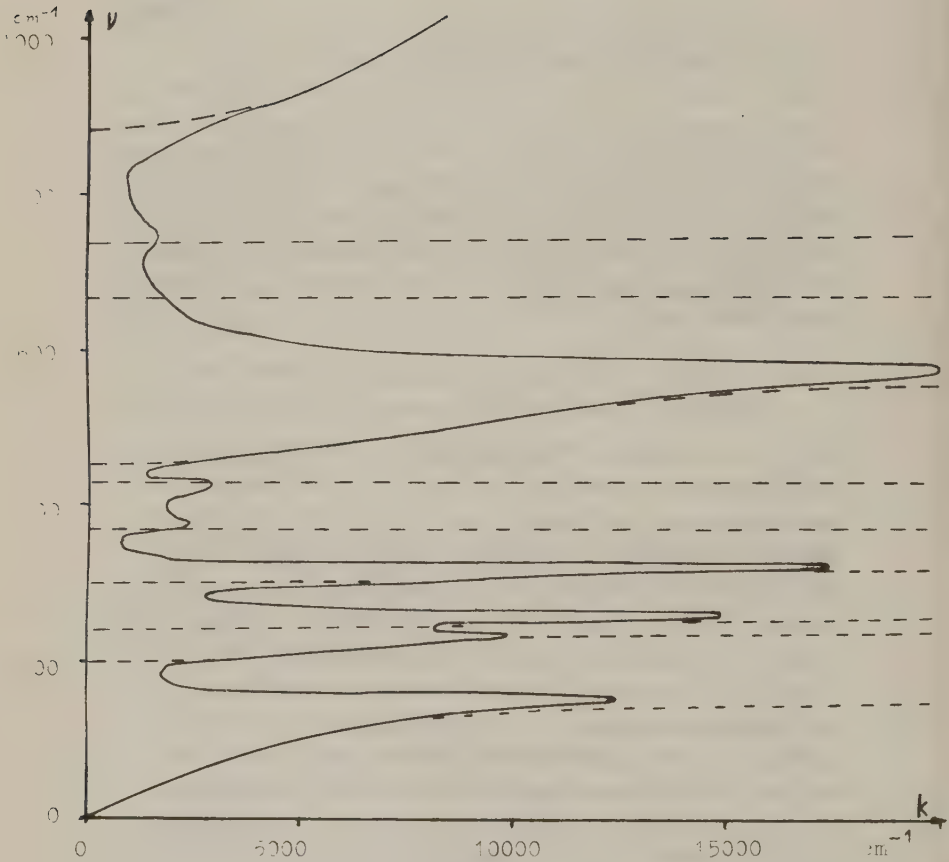


Abbildung 3: Dispersionskurven der ordentlichen unge-
dämpften (---) und räumlich gedämpften (—) Polari-
tonen in LiNbO_3 . Als Eingangswerte für die Berechnung
wurden die Phononenwellenzahlen von /74/ und die Dämp-
fungskonstanten von /22/ verwendet.

Bei schwacher zeitlicher Dämpfung dagegen sind die Abweichungen vom ungedämpften Fall sehr gering (in Abbildung 3 innerhalb der Zeichengenauigkeit). Es genügt daher in der Regel, Lichtstreuexperimente an Polaritonen mit der Theorie ohne Berücksichtigung der Dämpfung zu vergleichen. Erst bei sehr starker Dämpfung, wie man sie vor allem bei sog. soft-modes (s. IV. 1) erwartet, treten deutliche Änderungen der Kurvenform auf /43, 278, 230, 317, 34, 229/. Dabei kann für größere k-Werte die Polaritonenfrequenz wieder abnehmen.

Abschließend sei noch erwähnt, daß mit Hilfe der ATR-Spektroskopie sowohl räumlich gedämpfte wie zeitlich gedämpfte Polaritonen beobachtet werden können /44, 291/.

b) Phononenkopplung

In den letzten Jahren wurde den Kopplungsmechanismen von Phononen wachsende Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar sowohl den verschiedenen mikroskopischen Modellen als auch der Berechnung und Beobachtung ihres Einflusses auf die Infrarot-, Raman- und Neutronenspektren. Dies geschah speziell in Verbindung mit der soft-mode-Theorie. Wir verweisen besonders auf den Übersichtsartikel von SCOTT /293/ und auf /283, 84, 284, 349, 286, 285, 30, 137, 194, 297, 67, 68, 179/. An dieser Stelle soll nur kurz der Formalismus wiedergegeben werden, mit dem in /293/ die anharmonische Wechselwirkung zweier Phononen berechnet wird.

Der Raman-Streuquerschnitt ist proportional zur Suszeptibilität

$$\Im (s_1^2 G_{11}(\omega) + s_2^2 G_{22}(\omega) + 2 s_1 s_2 G_{12}(\omega)) \quad (62)$$

Dabei sind s_1 und s_2 die Streuquerschnitte der beiden Phononen.

Die Matrixelemente G_{ij} lassen sich bestimmen aus:

$$G^{-1}(\omega) = \begin{pmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 + iT_1\omega & \Delta^2 + iT_{12}\omega \\ \Delta^2 + iT_{12}\omega & \omega_2^2 - \omega^2 + iT_2\omega \end{pmatrix} \quad (63)$$

wobei die Größen Δ, T_{12}, T_1, T_2 als frequenzunabhängig angesetzt sind. Sie stellen also Mittelwerte in dem betrachteten Frequenzgebiet dar. ω_i und T_i sind die Frequenzen bzw. Dämpfungskonstanten der beiden Phononen. Es gibt unendlich viele Kombinationen der 7 Parameter $\omega_1, \omega_2, T_1, T_2, \Delta^2, T_{12}, S_1/S_2$, die das gleiche vorgegebene Spektrum liefern, da die gegenseitige Phasenlage der beiden Schwingungen keinen Einfluß hat. Man kann z.B. T_{12} oder $\Delta^2 = 0$ setzen (reelle bzw. imaginäre Kopplung). Auch durch andere Modellannahmen (z.B. $T_2 = 0$) wurden aus Gleichungen (62), (63) durch Vergleich mit gemessenen Spektren Werte der übrigen Parameter abgeleitet. Wenn mehr experimentelles Material zur Verfügung steht (Temperaturabhängigkeit, Polaritonen), läßt sich die Lösungsmannigfaltigkeit ebenfalls einschränken.

Bei Anwendung auf Polaritonenspektren ergeben sich mit einer Zusatzannahme (z.B. $T_{12} = 0$) für jeden k -Wert andere Parameter, die mit der PolaritONENTHEORIE verträglich sein müssen. Man kann jedoch auch PolaritONENTHEORIE und Kopplung von Anfang an gemeinsam behandeln, wie es CHAVES u.a. /68/ durchgeführt haben. Sie glauben, mit reeller Kopplung bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt zu haben als mit imaginärer. Endgültig geklärt scheint dieses Problem jedoch noch nicht zu sein.

c) Relaxationen und Polaritonendispersion

In vielen ferroelektrischen Kristallen ist die im MHz-Bereich gemessene statische Dielektrizitätskonstante ϵ^0 merklich größer als die aus der LST-Relation

bzw. der Steigung des untersten Polaritonenastes ermittelte, s. z.B. /59/. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Annahme der Kopplung lokalisierter Schwingungen an eine soft-mode des Kristalls /63/.

Ausgehend von einem für NaNO_2 angenommenen Modell /138, 7, 8, 9/, bei dem in einem Untergitter die NO_2^- Ionen auf äquivalenten Gitterplätzen vorliegen und Fluktuationsbewegungen nach statistischen Gesetzen durchführen können ('Brown'sches Untergitter'), haben ANDRADE, BORSTEL und MERTEN /220, 10, 221, 45/ die Auswirkungen der Kopplung von Debye-Relaxationen mit Polaritonen betrachtet und für einige Parameterwerte diese Auswirkungen numerisch berechnet, s.a. /66, 156, 306, 248/. Auf einen realen Kristall wurde die Theorie bisher noch nicht angewendet. Hier sollen daher nur die allgemein gültigen Ergebnisse des Modells zitiert werden:

1. ϵ_0 zeigt Dispersion im Mikrowellenbereich.
2. Die Polaritonen werden zusätzlich gedämpft, ihre Frequenzen ändern sich und zwar auch im Grenzfall $k \rightarrow \infty$, dem Phononengebiet.
3. Insbesondere in der Nähe der Curie-Temperatur kann die durch die Kopplung verursachte Änderung der Polaritonenfrequenzen stark k -abhängig sein.
4. Als Grenzfall dieses Modells ergibt sich die bekannte soft-mode-Theorie (s. IV. 1). Im allgemeinen bleiben alle Phononenfrequenzen auch am Phasenübergang endlich (hard-core-Frequenzen). Die Temperaturabhängigkeit des Phonons mit der kleinsten Frequenz, der sog. soft-mode, ist stark von den Parameterwerten abhängig, im Extremfall kann ihre Frequenz sogar konstant bleiben. Dann ändert sich nur ihre Halbwertsbreite. Infolge von 2. müssen die Summenregeln für die Dämpfungskonstanten (61) in Zukunft höchst wahrscheinlich neu formuliert werden.

III. GRUNDLAGEN VON EXPERIMENT UND AUSWERTUNG

A Beobachtung von Polaritonen mittels Ramaneffekt

Seit 1965 HENRY und HOPFIELD zum erstenmal Ramanstreuung an Polaritonen beobachten konnten /142/, blieb der Ramaneffekt die wichtigste Methode zur Beobachtung von Phonon-Polaritonen. Eine andere Methode ist z.B. in /236/ beschrieben. Erst in jüngster Zeit ist dem Ramaneffekt starke Konkurrenz durch die ATR-Spektroskopie erwachsen, s. den Übersichtsartikel /44/. Im folgenden sollen die für die Durchführung und Auswertung von Ramanstreuexperimenten grundlegenden Punkte diskutiert werden.

1. Intensitäten

Für polare Phononen und Polaritonen muß die Intensitätsformel (1) modifiziert werden. In piezoelektrischen Kristallen (nur in solchen sind polare Phononen Raman-aktiv) wird die Suszeptibilität mittels des elektrooptischen Effektes durch das makroskopische elektrische Feld moduliert, das von den polaren Phononen hervorgerufen wird, s. Sect. 123 γ) ii) in /34/.

$$p' = b \cdot \vec{E} \quad (64)$$

b ist der elektrooptische Tensor 3. Stufe. Seine Symmetrie läßt sich aus den Tabellen der Ramantensoren entnehmen, wenn man sich die 3 Tensoren 2. Stufe, welche die 3 polaren Rassen beschreiben, zu einem Tensor 3. Stufe vereinigt denkt. Nur in den Punktgruppen, in denen nicht alle polaren Rassen Raman-aktiv sind, das sind $D_3 = 32$, $D_4 = 422$, $D_6 = 622$, $C_{3h} = \bar{6}$, $D_{3h} = \bar{6}2m$ (und $C = 432$), benötigt man zusätzliche Informationen, vgl. hierzu auch /296/. Die dort angenommene Symmetrie für b dürfte jedoch i.a. zu speziell sein. p' wird addiert zum Ramentensor 1. Ordnung P , der in Gleichung (1) eingeführt

wurde. Die gesamte Suszeptibilität $P + P'$ ('effektiver Ramantensor') läßt sich dann schreiben (Gl. 4 - 126 in /77/):

$$\chi_{\sigma\beta}(\omega) = \sum_j \sum_{\alpha} a_{(\alpha)\sigma\beta}^{(j)} Q_{\alpha j}(\omega) + \sum_{\alpha} b_{\sigma\beta}^{\alpha} E_{\alpha}(\omega) \quad (65)$$

σ und β sind die kartesischen Koordinatenindizes, die sich auf die Polarisationen des einfallenden und gestreuten Lichtes beziehen, α ($= 1, 2, 3$) bezeichnet die Hauptrichtungen und j ($= 1, \dots, m_{\alpha}$) die Grundschrwingungen. Die Elemente des atomaren Verschiebungstensors a sind die partiellen Ableitungen der Suszeptibilität nach den Normalkoordinaten, die Elemente des elektrooptischen Tensors b die Ableitungen nach den makroskopischen elektrischen Feldkomponenten.

Durch Einsetzen von Gleichung (55) und (57) in Gleichung (65) ergibt sich /41/:

$$\chi_{\sigma\beta}(\omega) = E_1(\omega) \frac{n^2 - \epsilon_1}{s_1} \sum_{\alpha} \frac{s_{\alpha}}{n^2 - \epsilon_{\alpha}} \left(b_{\sigma\beta}^{\alpha} + \sum_j \frac{a_{(\alpha)\sigma\beta}^{(j)} B_{j\alpha}^{12}}{\omega_{j\alpha}^2 - \omega^2} \right) \quad (66)$$

Bezüglich anderer Normierungen s. /41/ und Gleichung 4 - 130 in /77/.

Die beiden Summanden in der Klammer von Gleichung (66), elektrooptischer und mechanischer Anteil, können positives oder negatives Vorzeichen haben. Insbesondere können sich die beiden Anteile bei ungleichem Vorzeichen für eine bestimmte Frequenz ω' gegenseitig aufheben, so daß $\chi(\omega')$ verschwindet und damit auch die Streuintensität bei dieser Frequenz. Ein derartiges Intensitätsminimum wurde bei LiNbO_3 am obersten photonenähnlichen ordentlichen Polaritonenzweig beobachtet /171, 339/, s. a. VI. 1b.

Der atomare Verschiebungstensor a läßt sich ermitteln durch Ramanstreuung an rein transversalen Phononen. Z.B. ergibt sich für Polarisation in α -Richtung:

$$\chi_{\sigma\rho}(\omega_{m\alpha}) = a_{(\alpha)\sigma\rho}^{(m)}$$

Da b i.a. Dispersion zeigt, erhält man die zuverlässigsten numerischen Werte aus dem bei hohen Frequenzen gemessenen Tensor d für die optische Frequenzverdopplung (SHG-Tensor). Der Komponente $b_{\sigma\rho}^{\alpha}$ des elektrooptischen Tensors entspricht dabei $4d_{\sigma\rho\alpha}$. Da von a in der Regel nur relative Werte bekannt sind, müssen sie an die absoluten Werte von b (bzw. d) angepaßt werden. Dies geschieht am günstigsten durch relativ zu den Intensitäten der transversalen Phononen gemessene LO-Intensitäten. Man erhält für diese aus Gleichung (66) mit z.B. $s_2 = s_3 = 0$ im Grenzfall $n^2 \rightarrow \infty$ bei der Normierung $\sum_{\alpha,k} Q_{(\alpha)k}^2 = 1$:

$$\chi_{\sigma\rho}(\omega_{m1}^e) = \frac{b_{\sigma\rho}^1 + \sum_j \frac{a_{(1)\sigma\rho}^{(j)} B_{j1}^{12}}{\omega_{j1}^2 - (\omega_{m1}^e)^2}}{\sqrt{\sum_j \frac{(B_{j1}^{12})^2}{(\omega_{j1}^2 - (\omega_{m1}^e)^2)^2}}} \quad (66a)$$

Die Stokes-Streuintensität pro Raumwinkel läßt sich mit dem effektiven Streutensor unter Aufgliederung der Proportionalitätskonstanten in Gleichung (1), s.a. /198/ nun schreiben:

$$\frac{dI}{d\Omega} = C' \cdot J_i \cdot \frac{\nu_s^4}{\nu} \cdot (\bar{n} + 1) (\vec{e}_s \cdot \chi \cdot \vec{e}_i)^2 \quad (67)$$

Dabei ist J_i die Intensität des Erregerlichtes, $\nu_s = \frac{\omega_s}{2\pi c}$ die Wellenzahl des Streulichtes, $\nu = \frac{\omega}{2\pi c}$ die des Polaritons und $\bar{n} = (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^{-1}$ der Bosefaktor. Die Konstante C' ist dabei nur noch geometrieabhängig.

2. Erhaltungssätze

Der Energieerhaltungssatz, der beim Streuprozess für Zeiten, die groß sind gegen die Dauer des Streuvorgangs, erfüllt ist (s. z.B. /27/), führt für die Wellenzahlen auf die Relation

$$\nu_s = \nu_i \pm \nu \quad (68)$$

Das positive Vorzeichen gilt bei Anti-Stokes-, das negative bei Stokes-Streuung.

Beim Impulserhaltungssatz ist die Situation wesentlich schwieriger. Bis vor kurzem war sogar der für den Photonenimpuls entscheidende Ausdruck noch umstritten. Inzwischen scheint die Situation geklärt zu sein /11/: $\vec{m} = \frac{\hbar}{n^2} \vec{k}$ beschreibt den 'wahren' Impuls, der im Laborsystem erhalten bleibt. Sieht man dagegen vom Impuls ab, der auf den Gesamtkristall übertragen wird, und das ist wegen der Translationsinvarianz bei Streuexperimenten sinnvoll, so ist bei diesen Experimenten der Pseudo-Impuls $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ entscheidend, s.a. /312/. Man erhält die Wellenvektorbeziehung.

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{k} \quad (69)$$

oder für den Betrag:

$$k = 2\pi \sqrt{(n_i \nu_i - n_s \nu_s)^2 + 4 \sin^2 \frac{\alpha_i}{2} \cdot n_i \nu_i n_s \nu_s} \quad (70)$$

n_i und n_s sind die Brechzahlen des einfallenden und gestreuten Lichtes, α_i ist der Winkel zwischen $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_s$.

Der Beweis für die Erhaltung von $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ läßt sich auch experimentell führen: Für Lichtstreuung am obersten Polaritonen-zweig bei Frequenzen, die groß sind gegenüber der Frequenz des höchstfrequenten longitudinalen Phonons (parametrische Lumineszenz), ist der mechanische Anteil des Polaritons vernachlässigbar gering. Alle drei Wellen-

vektoren in Gleichung (69) entsprechen dann reinen Photonenimpulsen. Bei isotropen Kristallen ohne Dispersion wären die Streudreiecke für die Erhaltung von $\vec{p}$ und von $\vec{m}$ ähnliche Dreiecke. Nur eine Maßstabsveränderung mit n^2 tritt auf. In anisotropen Kristallen dagegen sind i.a. alle drei Brechungsindizes verschieden, so daß sich aus den aus der Literatur bekannten oder experimentell ermittelten Größen n_i , ν_i , n_s , ν_s , α_i , ν nach Gleichung (70) und der analogen Gleichung für die Erhaltung von $\vec{m}$ zwei verschiedene Werte für den Brechungsindex n bei der Polaritonenfrequenz errechnen und mit direkt gemessenen vergleichen lassen (Minimum der Ablenkung). Als Ausgangswerte für einen Vergleich werden die Meßwerte an LiJO_3 und LiNbO_3 in /339, 340/, (s.a. /65, 341/) und die Brechungsindizes von /329, 46/ verwendet. Die Ergebnisse, die in Abbildung 4 aufgetragen wurden, sind eindeutig: Die Übereinstimmung der unter Benutzung der üblichen Formel (70) errechneten Werte mit dem direkt gemessenen Brechungsindex ist ungleich besser, bei LiNbO_3 , wo die Meßgenauigkeit groß war, sogar sehr gut.

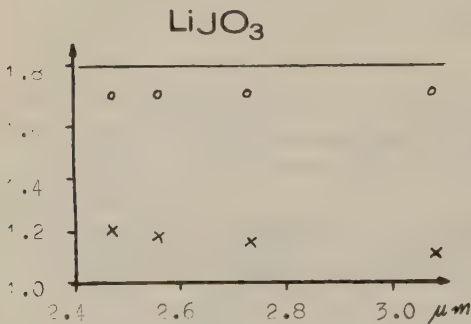


Abbildung 4a):
Ordentlicher Brechungsindex von LiJO_3 : — extrapolierte Werte nach /329/, unter Annahme der Erhaltung von $\vec{p}$ (ooo) und der Erhaltung von $\vec{m}$ (xx) errechnete Werte aus Messungen nach /339, 340/.

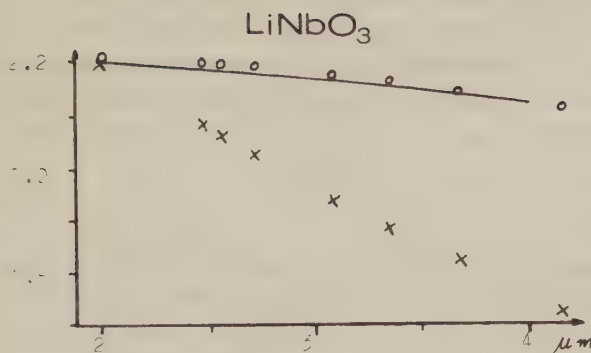


Abbildung 4b: Ordentlicher Brechungsindex von LiNbO_3 :
 — direkt gemessene Werte /46/, unter Annahme der Erhaltung von $\vec{p}$ (ooo) und der Erhaltung von m (xxx)
 errechnete Werte aus Messungen nach /339/.

Im Normalfall entspricht bei Polaritonen und Phononen aber einer der drei Wellenvektoren in Gleichung (69) einer zumindest teilweise mechanischen Welle. Obwohl man einem optischen Phonon nicht ohne Schwierigkeit einen Impuls zuordnen kann, gilt auch hier Gleichung (69). SÜSSMANN /311/ konnte quantenmechanisch die Erhaltung von $\hbar \vec{k}$ bis auf einen reziproken Gittervektor begründen (s.a. /195/, S. 304).

Gleichungen (68) und (70) liefern Lösungen, die im ω/k -Diagramm einer Hyperbelschar mit α_i als Parameter entsprechen. Die Hyperbeln sind dabei durch die Dispersion von n_s schwach verzerrt. Die bei einem Streuwinkel α_i zu beobachtenden Polaritonenfrequenzen sind bestimmt durch die Schnittpunkte der Hyperbel mit den Dispersionskurven. Um das Gebiet der größten Polaritonen-dispersions-effekte ($k < 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) beobachten zu können, müssen

sehr kleine Streuwinkel $\alpha_1 < 5^\circ$ realisiert werden, also Experimente in enger Vorwärtsstreuung. Von besonderem Interesse ist der Grenzfall $\alpha_1 = 0$ (direkte Vorwärtsstreuung), der die kleinsten beobachtbaren k -Werte liefert. Dabei entarten die Hyperbeln zu einer (wieder schwach verzerrten) Geraden.

$$k = 2\pi |n_i v_i - n_s v_s| \quad (71)$$

Wird das Experiment ohne Einfluß der Doppelbrechung durchgeführt, also z.B. in kubischen Kristallen oder in einachsigen Kristallen mit ordentlichem Erreger- und Streulicht, so geht die Grenzgerade durch den Nullpunkt des Koordinatensystems $\nu = k = 0$, s. Abbildung 5.

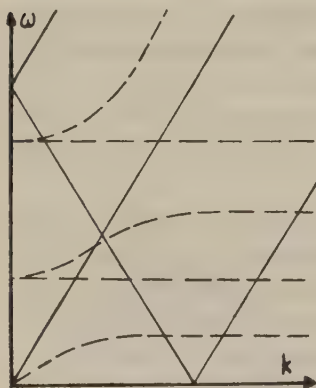


Abbildung 5: Grenzgeraden der Beobachtung für direkte Vorwärtsstreuung.

Die Steigung der Grenzgeraden ist bei Vernachlässigung der Dispersion $\frac{d\nu}{dk} = \frac{1}{2\pi n_s}$. Da i.a. gilt $\sqrt{\epsilon^0} > n_s > \sqrt{\epsilon^\infty}$, so hat die Steigung der Grenzgeraden Werte, die zwischen der asymptotischen Steigung des untersten und des obersten Polaritonenzweiges liegen, Gleichungen (46) und (48). Daher ist in diesen Fall der oberste Zweig nicht beobachtbar, der unterste dagegen ist in seinem ganzen Verlauf beobachtbar.

Durch den Einfluß der Doppelbrechung wird die Gerade um $2\pi \nu_i (n_i - n_s)$ parallel verschoben. Ist $n_i > n_s$, so verschlechtern sich die Möglichkeiten, niedrige k -Werte zu erreichen. Im umgekehrten Fall ^{sind} zumindest bei höheren Frequenzen die Beobachtungsbedingungen besser. Insbesondere wird bei genügend großer Doppelbrechung auch der oberste photonenähnliche Polaritonenzweig beobachtbar. Da dabei zumindest einer der beiden Brechungsindizes n_i und n_s richtungsabhängig ist, kann durch 'schiefe' Einstrahlung (nicht in Richtung einer Hauptachse) die effektive Doppelbrechung verringert werden. Die Frequenz, bei der die Beobachtungsgerade $k = 0$ erreicht, kann damit beliebig verkleinert werden. Dieser Effekt wurde von PONATH u.a. mit Erfolg experimentell ausgenutzt /257, 180, 173, 174, 258/.

In einachsigen Kristallen kann die Doppelbrechung nur bei der Beobachtung zweifach entarteter (= ordentlicher) Polaritonen ausgenutzt werden, vgl. die Diskussion in /77/, S. 99 bis 105 und S. 112 bis 115. An verschiedenen Kristallen (KDP, ADP, LiNbO_3 , LiJO_3) wurde daher früher nur der ordentliche obere Zweig beobachtet. Für allgemeine Richtungen haben die außerordentlichen Polaritonen jedoch gemischte Symmetrie und können sowohl mittels der Diagonal- wie auch der Außerdiagonalelemente des Ramantensors beobachtet werden. PONATH u.a. /257, 180, 173, 174, 258/ gelang so die Beobachtung auch des außerordentlichen oberen Zweiges in LiJO_3 . Ähnliche Experimente sind von mir auch an LiNbO_3 durchgeführt worden. Sie sind in Anhang 1 dieser Arbeit beschrieben.

3. Beobachtungsmöglichkeiten in den orthorhombischen Punktgruppen

Von den drei Punktgruppen des orthorhombischen Kristallsystems besitzt $D_{2h} = mmm$ ein Inversionszentrum, so daß Polaritonen im Ramaneffekt nur in den beiden übrigen

Punktgruppen $\mathcal{D}_2 = 222$ und $\mathcal{C}_{2v} = mm2$ beobachtet werden können. Die Raman- und Infrarotaktivität läßt sich kurz wie folgt angeben, s.a. Tabelle 1:

$\mathcal{D}_2$	A	$B_1(z)$	$B_2(y)$	$B_3(x)$
$\mathcal{C}_{2v}$	$A_1(z)$	A_2	$B_1(x)$	$B_2(y)$
	xx,yy,zz	xy,yx	xz,zx	yz,zy

In der Punktgruppe $\mathcal{D}_2$ sind alle polaren Rassen nur bei Lichtstreuung bezüglich der Außerdiagonalelemente des Ramantensors zu beobachten. Die in Spurstreuung beobachtbare, erfahrungsgemäß intensivste Rasse A ist unpolar. Die i.a. intensitätsschwachen Polaritonen treten also nur in den schwächeren B-Rassen auf. Günstiger ist die Situation bei der Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$, wo auch die total-symmetrische Rasse A_1 polar ist und daher Polaritonen zeigt.

Auch die Beobachtung der s-Polaritonen in den Hauptebenen ist bei $\mathcal{C}_{2v}$ einfacher, s. Abbildung 6. Rein

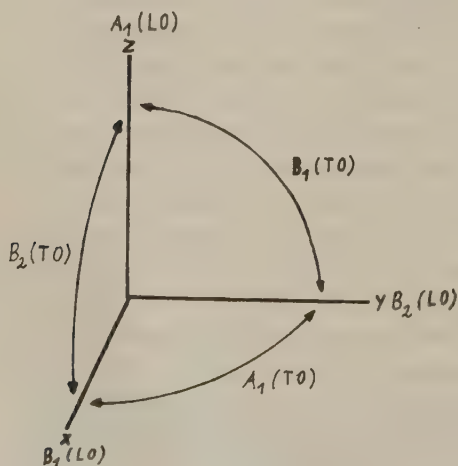


Abbildung 6:
Wellenvektor-
richtungen, bei
denen die Phono-
nen und Polari-
tonen in einem
Kristall der
Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$
reine Symme-
trien haben
/342/.

transversale A_1 -Polaritonen existieren bei Wellenvektorrichtungen in der xy-Ebene. Sie lassen sich bei Vorwärtstreueung in x-Richtung mittels yy- oder zz-Polarisation, in y-Richtung mittels xx- oder zz-Polarisation und in jeder Zwischenrichtung in der xy-Ebene mittels zz- und mit zur z-Achse senkrechter Erreger- und Streulichtpolarisation beobachten.

Reine B_1 -Polaritonen können bei Vorwärtstreueung in y-Richtung mittels xz- oder zx-Polarisation beobachtet werden und schließlich B_2 -Polaritonen in x-Richtung mittels yz- oder zy-Polarisation. Bei Einstrahlung in beliebiger Richtung in der yz- bzw. xz-Ebene treten zusätzlich zu den B_1 bzw. B_2 -Polaritonen die unpolaren A_2 -Phononen auf.

Bei Kristallen der Punktgruppe D_2 lassen sich s-Polaritonen nur in Verbindung mit den intensiven A-Phononen beobachten. B_1 -Polaritonen z.B. treten bei Wellenvektorrichtungen in der xy-Ebene auf, jedoch läßt sich bei Einstrahlung in x- oder y-Richtung keine xy- oder yx-Polarisation herstellen. Dies verhindert die Beobachtung. Bei Einstrahlung in Zwischenrichtungen (am besten längs der Winkelhalbierenden) lassen sich bei in der xy-Ebene polarisiertem Erreger- und Streulicht die B_1 -Polaritonen registrieren. Gleichzeitig jedoch werden immer auch die A-Phononen registriert. Analog liegen die Verhältnisse bei den anderen B-Rassen. Die Beobachtungsmöglichkeiten für p-Polaritonen sind in beiden Punktgruppen gleich gut, jedoch setzt ihre Deutung voraus, daß die Phononengrundfrequenzen gut bekannt und zugeordnet sind.

Phononen werden am besten in Rechtwinkelstreueung oder (beinahe) Rückstreueung beobachtet. Unpolare Phononen können in beiden Punktgruppen mit Hilfe der verschiedensten Streugeometrien beobachtet werden, z.B. $y(xx)z$ für A- oder $y(xy)x$ für A_2 -Rassen. Für rein transversale Phononen sind nachstehend einige geeignete Rechtwinkelstreugeometrien aufgeführt.

$\mathcal{Q}_2 : B_1(z)$	$y(xy)x$	$\mathcal{E}_{2v} : A_1(z)$	$x(zz)y$
$B_2(y)$	$z(xz)x$	$B_1(x)$	$y(zx)z$
$B_3(x)$	$z(yz)y$	$B_2(y)$	$x(zy)z$

Die Streugeometrien wurden in üblicher Weise bezeichnet durch: a (b c) d /01/. Dabei bedeuten a und b die Richtung des Wellenvektors bzw. der Polarisierung des Erregerlichts, c und d die Richtung der Polarisierung bzw. des Wellenvektors des Streulichts. Als Bezeichnung der Richtung der Winkelhalbierenden in der xz-Ebene wird im folgenden $x + z$ bzw. $x - z$ verwendet. Als allgemeine Bezeichnung bei kleinen Winkelabweichungen von einer festen Richtung wird auch z.B. $x + \Delta y$ gebraucht.

Die rein longitudinalen A_1^ℓ -Phononen lassen sich bei der Punktgruppe $\mathcal{E}_{2v}$ leicht durch Rückstreuung in z-Richtung, z.B. $\Delta x + z$ (yy) $\Delta x + \bar{z}$, oder durch Rechtwinkelstreuung an 45°-Schnitten, z.B. $y + z$ (xx) $y - z$, beobachten.

Die B_1^ℓ - und B_2^ℓ -Wellen dagegen können nicht von den transversalen B_2 - bzw. B_1 -Wellen getrennt registriert werden. Bei der Streugeometrie $x + y$ ($z, x + y$) $y - x$ z.B. sind im Spektrum B_1^ℓ - und B_2^t -Phononen gleichzeitig zu sehen, für $x + y$ ($z, x + y$) $x - y$ B_2^ℓ - und B_1^t -Phononen. Durch große Doppelbrechung, z.B. $n_z - n_x + y$, kann bei Rechtwinkelstreuung eine Fehlorientierung des Phononen-Wellenvektors um 1° bis 2° auftreten. Falls 45°-Schnitte nicht zur Verfügung stehen, kann auch Rückstreuung in x- bzw. y-Richtung verwendet werden, jedoch ist dann das Intensitätsverhältnis B_1^ℓ/B_1^t bzw. B_2^ℓ/B_1^t proportional zu $\sin^2\alpha/\cos^2\alpha$. Bei einem Streuwinkel α von 150° bis 170° im Kristall wird dieses Verhältnis sehr ungünstig. Bei kleineren Streuwinkeln schließlich treten sehr hohe Reflexionsverluste an den Kristalloberflächen auf.

In der Punktgruppe $\mathcal{Q}_2$ lassen sich die LO-Phononen aller drei B-Rassen jeweils nur gleichzeitig mit transversalen Phononen einer der anderen B-Rassen in Rechtwinkelstreuung beobachten. So beobachtet man z.B. mit Hilfe der Geometrie $x + y$ ($z, x + y$) $x - y$ gleichzeitig B_2^ℓ - und B_3^t -Phononen.

Bei einachsigen Kristallen wird die Wahl der Streugeometrien oft eingeschränkt durch die optische Aktivität: Verläuft $\vec{k}_i$ oder $\vec{k}_s$ parallel zur optischen Achse (z-Richtung), so können durch die Drehung der jeweiligen Polarisationssebene die Spektren völlig verfälscht werden. Auch bei orthorhombischen Kristallen tritt optische Aktivität auf und zwar ist das optische Drehvermögen ρ in der Punktgruppe $\mathcal{D}_2$ proportional zu $g_{11}s_1^2 + g_{22}s_2^2 + g_{33}s_3^2$ und bei $\mathcal{C}_{2v}$ proportional zu $2g_{12}s_1s_2/235$. s_i sind die Richtungs cosinus der Lichtwellennormalen und g_{ij} diejenigen Elemente des Gyrationstensors, die nicht aus Symmetriegründen verschwinden. Ihre numerische Größe ist aber nur in den wenigsten Fällen bekannt. Man kann in der Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$ also nur durch direkte Vorwärts- oder Rückstreuung in z-Richtung Einflüsse der optischen Aktivität eliminieren, in der Punktgruppe $\mathcal{D}_2$ dagegen überhaupt nicht. Nun wird aber durch die (teilweise beträchtliche) Doppelbrechung das entlang den optischen Achsen zirkular polarisiert verlaufende Licht schon bei kleinen Änderungen der Ausbreitungsrichtung in elliptisch polarisiertes mit sehr großer Elliptizität umgewandelt. Es genügen 1° bis 2° Abweichung von der Richtung einer optischen Achse! In der Praxis ist daher der Einfluß der Depolarisation durch optische Aktivität vernachlässigbar klein gegenüber apparativen Einflüssen wie z.B. diffuse Streuung an Kristallflächen und optischen Elementen, nicht idealem Analysator usw.

Insgesamt gesehen sind die Registrierungsmöglichkeiten bei der Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$ etwas günstiger als bei $\mathcal{D}_2$ wegen der besseren Beobachtungsmöglichkeiten der s-Polaritonen und der A_1^p -Phononen.

B Apparaturen und Auswertungsgrundlagen

4. Experimente mit fotografischer Registrierung

Um einen Gesamtüberblick über das Polaritonenspektrum eines Kristalls zu erhalten, insbesondere über den Verlauf der oberen photonenähnlichen Zweige, und für Polaritonen mit schwacher Streuintensität ist eine einfache fotografische Methode, die von AKHMANOV u.a. /1/, BUDIN u.a. /52/ und KLYSHKO u.a. /169, 170, 171/ entwickelt wurde, sehr gut geeignet. Die Grenzen der Methode liegen im unteren Frequenzbereich ($\nu < 300 \text{ cm}^{-1}$), bei kleinen Polaritonenverschiebungen, im umständlichen Verfahren für genauere quantitative Auswertung und natürlich bei Messungen von Linienprofilen und Intensitäten. Das Prinzip des Experiments zeigt Abbildung 7 /339, 341/.

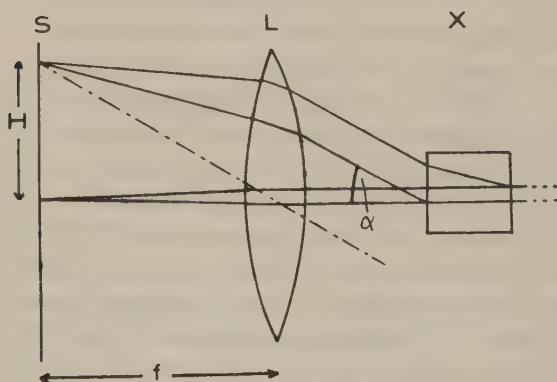


Abbildung 7: Prinzip der Streulichtabbildung bei der fotografischen Registrieremethode (s. Text).

Der unfokussierte Laserstrahl kommt von rechts, durchsetzt den Kristall X und die Mitte der Abbildungslinse L und trifft (jetzt fokussiert) auf die Mitte des Spektrographeneingangsspalt S. Der Spalt S befindet sich in der Brennebene der Linse L. Daher wird alles Streulicht,

das den Kristall unter einem bestimmten (äußeren) Winkel α in der durch Laserstrahl und Spalt aufgespannten Streuebene verläßt, auf einen Punkt des Spaltes fokussiert, obgleich es vom ausgedehnten laserdurchstrahlten Gebiet des Kristalles ausgeht. Der Abstand zwischen Kristall und Linse ist beliebig wählbar, jedoch begrenzt er den zu beobachtenden Winkelbereich. Die Streulichtverteilung entlang der Spalthöhe gibt die Winkelverteilung in folgender Weise wieder (s. Abbildung 7):

$$\tan \alpha = \frac{H}{f} \quad (71a)$$

Durch die Spektrographenoptik wird die Spaltebene in die Bildebene (mit der Fotoplatte) abgebildet. Die vertikalen Koordinaten auf der Fotoplatte sind daher eine Funktion des Streuwinkels, die horizontalen eine durch die Dispersionskurve gegebene Funktion der Streulichtfrequenz. Die verwendete Apparatur ist in /339/ im Detail beschrieben. Als Erregerlichtquelle diente bei unseren Experimenten ein kommerzieller He-Cd-Laser (Spectra Physics Modell 185) mit 60 - 100 mW Ausgangsleistung bei 4416 Å. Das Streulicht wurde abgebildet mit einer achromatischen Linse von 24 mm Brennweite. Ihre sphärische Aberration verursacht systematische Fehler. Der direkte Laserstrahl wurde hinter dem Kristall abgeschwächt durch ein Absorptionskantenfilter (Schott GG 455). Als Streulichtanalysator wurde eine dielektrische Folie verwendet. Der Spektrograph war ein Steinheil Universalspektrograph GH mit 3 Glasprismen und Kollimator- bzw. Kamerabrennweiten von 195 mm bzw. 640 mm. Er wurde auf das Minimum der Ablenkung für 5000 Å justiert. Für einige Aufnahmen wurde auch die Konfiguration mit einem 650 mm-Kollimator und einer 1430 mm-Kamera wegen der großen Dispersion verwendet. Als Aufnahmematerial wurden orthochromatische Fotoplatten (Agfa Scientia 78 A 56) oder panchromatische Planfilme (Agfa

Isopan Record) benutzt. Der frequenzabhängige Vergrößerungsfaktor V zwischen Spalt- und Bildebene wurde direkt gemessen /339/ und mit der folgenden Formel interpoliert:

$$V = 4,031 - 3,091 \cdot 10^{-5} \cdot \nu_s \quad (72)$$

Die Aufnahmedaten waren normalerweise: Spaltbreite = $100 \mu\text{m}$ ($\hat{=}$ 16 cm^{-1} bei $4416 \text{ \AA}$ und 28 cm^{-1} bei 4500 cm^{-1} Frequenzverschiebung), bei einigen Aufnahmen = $50 \mu\text{m}$ und die Belichtungszeit 1 h bis 4 h. Die durch die Spaltbreite bedingte Streulichtdivergenz betrug etwa $0,5^\circ$. Die Ausmessung der Fotoplatten und Planfilme geschah mit einem Abbe-Komparator (Carl Zeiss, Jena, Modell B). Die Errechnung des äußeren Streuwinkels α aus dem gemessenen Abstand eines Polaritonenpunktes von der optischen Achse geschieht leicht mit Hilfe der Gleichungen (72) und (71a). Die Umrechnung auf den inneren Winkel α_1 kann teilweise nur mit den komplizierten Formeln für die Brechung in zweiachsigen Kristallen durchgeführt werden (s. III. 6). Die Wellenlängen des gestreuten Lichtes wurden durch Vergleich mit den Gasentladungslinien des Lasers (Plasmalinien) oder mit zusätzlich aufgenommenen Eisenbogenspektren unter Berücksichtigung der Linienkrümmung ermittelt. Bei der Umrechnung auf Wellenzahlen geschah die Vakuumkorrektur mittels der Tabellen in /50/.

5. Die Apparatur zur fotoelektrischen Registrierung

Die Apparatur zur fotoelektrischen Registrierung bestand aus einem Krypton-Laser (Spectra Physics Modell 165) mit 400 bis 800 mW Ausgangsleistung bei $6471 \text{ \AA}$ oder 300 mW bei $6764 \text{ \AA}$ und einem Czerny-Turner-Doppelmonochromator der Firma RSV mit Gittern (Bausch & Lomb), die 600 Striche/mm und einen Blazewinkel für $7500 \text{ \AA}$ besaßen, s.a. die Beschreibung in /163, 233/. Außerdem wurde ein

thermoelektrisch auf -30°C gekühlter Photomultiplier (RCA C 31000 E) mit S-25-Photokathode und zusätzlicher magnetischer Defokussierung /318, 319/ verwendet. Die Impulse des Multipliers wurden über einen Vorverstärker auf einen von TOPP und SCHMID /318, 320/ entwickelten und in der Elektronik-Werkstätte der Sektion Physik gebauten Photonen-zähler gegeben und mit einem Kompensationsschreiber registriert. Die hohe Stabilität der Laserausgangsleistung machte eine Verhältnisschaltung (s. z.B. /320/) überflüssig. Um die bei Vorwärtsstreuung sehr störenden Plasmalinien des Lasers aus den Spektren zu entfernen, wurde zur Vorzerlegung ein Geradsichtprisma und eine Spaltblende benutzt. Zur Ermittlung der Spektrographendispersion wurden 70 Spektrallinien im Bereich von $5400 \text{ \AA}$ bis $8900 \text{ \AA}$ vermessen. Mittels eines Rechenprogramms wurden die Wellenlängen in Vakuumwellenzahlen umgewandelt, 3600 Zwischenwerte mit Spline-Interpolation errechnet und die jeweiligen Ramanverschiebungen für verschiedene Erregerlinien der gebräuchlichsten Laser in Tabellenform ausgedruckt. Bei genaueren Wellenzahlbestimmungen wurden jeweils Neonlinien zur Eichung gleichzeitig mit den Raman-Spektren registriert. Die spektrale Empfindlichkeit der Registrieranordnung wurde mit einer geeichten Wolframbandlampe gemessen. Die relativen Werte ($S_{\parallel} (6471 \text{ \AA}) \equiv 100$) sind in Tabelle 5 angegeben. ν ist die Wellenzahlverschiebung gegenüber der Erregerwellenlänge $6471 \text{ \AA}$, $S_{\parallel}$ bzw. $S_{\perp}$ ist die spektrale Empfindlichkeit für die Richtung des E-Vektors der Strahlung parallel bzw. senkrecht zum Eingangsspalt.

$\nu [\text{cm}^{-1}]$	-300	-200	-100	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$S_{\parallel}$	100.5	100.8	100.6	100	98.7	98.3	97.1	95.5	92.8	90.3	88.8	86.1
$S_{\perp}$	110.0	114.0	118.2	123.1	126.8	130.7	133.5	135.9	136.7	137.8	138.9	139.6

Tabelle 5: Spektrale Empfindlichkeit

Die spektrale Spaltbreite wurde durch Registrieren von Neonlinien bestimmt. Sie betrug gewöhnlich $2,5 \text{ cm}^{-1}$, wenn hohe Auflösung erreicht werden sollte auch $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Um den Einfluß der Spaltbreite auf die gemessenen Linienhalbwidthsbestimmen und bei der Auswertung berücksichtigen zu können, wurden die folgenden Berechnungen durchgeführt.

Als Spaltfunktion wurde ein Rechteckprofil verwendet: 1 für $|\Delta\lambda| \leq \frac{\lambda_s}{2}$, sonst 0. Dabei ist λ_s die spektrale Spaltbreite. Durch die endliche Breite des Eintrittsspaltess wird das Linienprofil $G(\lambda)$ vor dem Austrittsspalt verändert:

$$S_1(\lambda) = \int_{-\frac{\lambda_s}{2}}^{\frac{\lambda_s}{2}} G(\lambda - \Delta\lambda) d\Delta\lambda \quad (73)$$

Durch den Austrittsspalt wird das Spektrum nochmals verzerrt:

$$S(\lambda) = \int_{-\frac{\lambda_s}{2}}^{\frac{\lambda_s}{2}} S_1(\lambda - \Delta\lambda) d\Delta\lambda \quad (74)$$

Der Zwischenspalt ist hierbei ohne Bedeutung. Setzt man für das Linienprofil eine Gaußfunktion an:

$$G(\lambda) = \exp(-4(\lambda - \lambda_0)^2 \ln 2 / \Delta^2) \quad (75)$$

so muß man die beiden Faltungsintegrale (73) und (74) numerisch auswerten. Durch zweimalige Integration der Taylorreihe von Gleichung (75) ergibt sich

$$\begin{aligned} S(\lambda) = & \lambda_s^2 - \frac{\ln 2}{3\Delta^2} \left((\lambda - \lambda_0 - \lambda_s)^4 + (\lambda - \lambda_0 + \lambda_s)^4 - 2(\lambda - \lambda_0)^4 \right) + \\ & + \dots + (-1)^i \frac{(4 \ln 2)^i}{(2i+2)(2i+1)\Delta^{2i} i!} \cdot \\ & \cdot \left((\lambda - \lambda_0 - \lambda_s)^{2i+2} + (\lambda - \lambda_0 + \lambda_s)^{2i+2} - 2(\lambda - \lambda_0)^{2i+2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (76)$$

Da Gleichung (76) bei einigen Parameterkombinationen sehr

langsam konvergiert, erfolgte die numerische Berechnung mittels eines Programms. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Dabei ist λ_s = spektrale Spaltbreite, Δ = Linienhalbwertsbreite und A = scheinbare Linienbreite $-\Delta$.

$\Delta [\text{cm}^{-1}]$	0	1	2	3	4	5	6	10	20	30
$A [\text{cm}^{-1}] \left(\lambda_s = 1.5 \right)$	1.5	0.87	0.51	0.34	0.26	0.21	0.17	0.10	0.05	
für $\left(\lambda_s = 2.5 \right)$	2.5		1.28	0.92	0.71	0.57	0.48	0.29	0.15	0.10

Tabelle 6

Bei größeren Linienbreiten ist, wie man aus Tabelle 6 entnimmt, der Einfluß der Spaltbreite vernachlässigbar klein. Wählt man als Linienprofil die schlechtere Näherung einer trigonometrischen Stoßfunktion

$T(\lambda) = \frac{1}{2} \cdot [1 + \cos(\frac{\pi}{\Delta}(\lambda - \lambda_0))]$, so läßt sich die resultierende Halbwertsbreite direkt analytisch angeben /321/:

$$A + \Delta = \frac{2\Delta}{\pi} \arccos \frac{S(\lambda_0) - \lambda_s^2}{2S(\lambda_0) - \lambda_s^2}$$

Hier ist $S(\lambda_0) = \frac{\lambda_s^2}{2} + \frac{2\Delta^2}{\pi^2} \sin^2 \frac{\pi}{2\Delta} \lambda_s$, jedoch fallen die Ergebnisse dieser Näherung beträchtlich zu klein aus.

Die Registrierbedingungen wurden in der Regel entsprechend dem von SCHUBERT /290/ angegebenen Faktor gewählt. Bei hoher Auflösung wurde dieser gelegentlich auch um einen Faktor 2 bis 4 kleiner angesetzt, s.a. /321/, Abschnitt 2.3. Einige Spektren sind darüberhinaus mit Argonlasererregung (Ausgangsleistung 1 W bei 4880 Å oder 5145 Å) und einem Jarrell-Ash-Doppelmonochromator registriert worden. Sie wiesen keine wesentlichen Unterschiede beim Vergleich mit den übrigen Spektren auf.

Im folgenden werden die verschiedenen Streuanordnungen zur Beobachtung von Phononen und Polaritonen beschrieben.

a) Polaritonenstreuungsanordnung

Bei Polaritonenstreuung in anisotropen Kristallen muß die Wellenvektorrichtung des Polaritons experimentell festgelegt werden können. Man kann daher nicht wie in kubischen Kristallen die Tatsache ausnutzen, daß das Streulicht, das zu einem bestimmten Wellenvektorbetrag des Polaritons gehört, rotations-symmetrisch um die optische Achse verteilt ist. Außerdem muß man ohne Schwierigkeiten eine Versuchsreihe durchführen können mit verschiedenen Wellenvektoren, die alle in einer Ebene, z.B. einer Hauptebene des Kristalls, liegen. Eine Streuanordnung, die dies ermöglicht, wurde von CLAUS entwickelt und beschrieben /71, 72/, s.a. /116/ S. 401 und /77/, sect. 4.5 . Sie wurde für die vorliegenden Untersuchungen unverändert übernommen. Abbildung 8 zeigt in einem Verti-

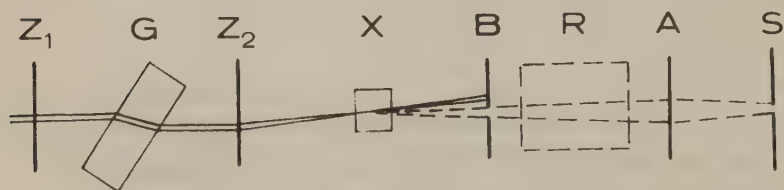


Abbildung 8: Strahlengang der Polaritonenstreuungsanordnung (Vertikalschnitt)

kalschnitt den Strahlengang. Der unfokussierte Laserstrahl, der von links kommend in Richtung der optischen Achse verläuft, wird zunächst von der Zylinderlinse Z_1 senkrecht zur Zeichenebene zu einem Lichtband aufgeweitet. Diese Aufweitung verhindert eine zu große lokale Strahlungsbelastung des Kristalls und ermöglicht eine bessere Ausnutzung der Höhe des Spektrographeneintrittsspalts. Der schräggestellte Glasblock G bewirkt bei verschiedenen Drehwinkeln eine verschieden große Parallelversetzung des Strahls.

Die Achse der Zylinderlinse Z_2 steht senkrecht zur Zeichenebene. Daher lenkt sie den Strahl so um, daß er, zu einer feinen Linie fokussiert, die optische Achse in der Brennebene unter einem (variablen) Winkel schneidet. An dieser Stelle befindet sich der zu untersuchende Kristall X. Die Spaltblende B läßt nur Streulicht mit geringer Divergenz in Richtung der optischen Achse durch, während sie den Laserstrahl ausblendet. Die Richtungsblende R, die aus 20 zur Zeichenebene parallelen Lamellen besteht, beschränkt die Richtung des Streulichts auf Ebenen, die parallel zur Zeichenebene liegen. Die Abbildung auf den Eingangsspalt S des Spektrographen erfolgt durch die Linse A.

Durch Drehen des Glasblocks kann der Streuwinkel und damit der Polaritonenwellenvektor definiert geändert werden, während die Streudreiecke stets in einer Ebene bleiben.

Nachteile dieser Anordnung sind: Der begrenzte erreichbare Winkelbereich (0° bis ca. 10°), die großen, für jeden Winkel und jede Polarisationsrichtung verschiedenen Reflexionsverluste am Glasblock und die sphärische Aberration von Z_2 , die entweder ständiges Nachjustieren der Kristallposition oder Korrekturen bei der Auswertung erfordert.

Der Zusammenhang von Stellung des Glasblocks und Streuwinkel wurde geeicht durch direkte Messung von Parallelverschiebung des Laserstrahls (1 % Genauigkeit) und Brennweite der Linse (2 % Genauigkeit). Dabei ergab sich eine Verkleinerung der Brennweite durch die sphärische Aberration um 14 % bei einer Winkeländerung von 0° auf $9\frac{1}{2}^\circ$.

Die Divergenz des Erregerlichts (bedingt durch die Brennweiten von Z_1 und Z_2 : $f = 80$ mm) beträgt ca. $0,5^\circ$. Die durch die Richtungsblende R bestimmte

Winkeldivergenz des Streulichts senkrecht zur Zeichenebene in Abbildung 8 ist $\pm 0,8^\circ$. Die Spaltblende B wurde auf 0,2 bis 0,4 mm Breite eingestellt. Das bewirkt eine Streulichtdivergenz in der Zeichenebene von $\pm 0,08^\circ$ bis $0,15^\circ$. Bei großen Streuwinkeln ist der Winkelfehler bedeutsamer, der durch die endliche Dicke des Kristalls entsteht. Wegen der langbrennweitigen Fokussierung des Lasers und der großen Tiefenschärfe der Abbildung tragen alle Teile des durchstrahlten Kristallvolumens, wenn auch nicht gleich stark, zur Ramanstreuung bei, s. Abbildung 9.

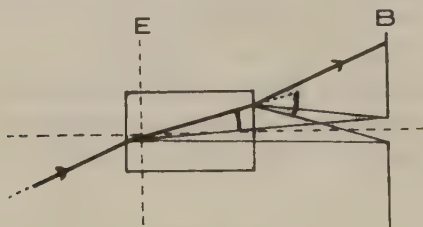


Abbildung 9: Schemazeichnung zur Erläuterung des Winkelfehlers, der durch die endliche Kristalldicke entsteht.

E = Brennebene von Z_2 , B = Spaltblende. Eingezeichnet sind zwei Streulichtbündel, die von Punkten nahe den Endflächen des Kristalls ausgehen. Die beiden eingezeichneten Winkel sind der minimale bzw. maximale Streuwinkel.

Dieser Winkelfehler betrug bis zu $\pm 0,3^\circ$. Vor allem aber muß der Streuwinkel korrigiert werden, wenn die Brennebene von Z_2 aufgrund sphärischer Aberration nicht mehr durch die Kristallmitte geht. Es treten sonst leicht Abweichungen von etwa 1° auf. Eine aus-

fürliche Diskussion der Winkelfehler und der dadurch verursachten Linienverbreiterung findet sich in /5/. In der dort geschilderten Stärke treten die Effekte allerdings nur beim obersten Polaritonen-zweig auf. In der vorliegenden Arbeit konnten wegen der günstigeren Streuintensität an KNbO_3 geringere Streulichtdivergenzen gewählt werden.

b) Rechtwinkelstreuanordnung

Die einfachste Geometrie zur Beobachtung von Phononen ist die Rechtwinkelstreuanordnung. Der langbrennweitig fokussierte Laserstrahl verläuft dabei parallel zum Spektrographenspalt durch den Kristall. Das Streuvolumen wird mit einer Linse (vergrößert) auf den Spalt abgebildet.

Bei quaderförmigen Kristallproben wird ein Teil des Laserlichts an der Austrittsfläche in das Streuvolumen zurückreflektiert. In Rechtwinkelstreuanordnung beobachtet man in dem von diesem Rückreflex erregten Ramanspektrum Phononen, deren Wellenvektoren senkrecht zu den Phononenwellenvektoren des Hauptspektrums sind. Dadurch wird die Interpretation der Spektren häufig erschwert.

In /71/ wurde zur Behebung dieser Schwierigkeit vorgeschlagen, den Rückreflex durch ein mit der Austrittsfläche in optischem Kontakt stehendes Prisma schräg abzulenken, so daß er nicht wieder das Streuzentrum erreicht. Diese Methode konnte bei KNbO_3 jedoch wegen der großen Brechungsindizes nicht mit Erfolg verwendet werden.

In die Streulichtabbildung wurden die oben beschriebene Spaltblende B und Richtungsblende R eingefügt, um die Phononenspektren besser mit den Polaritonen-spektren vergleichen zu können. Eine Qualitätsverbesserung der Spektren (durch die dabei kleineren Winkelfehler) konnte nicht beobachtet werden.

c) Rückstreuung

Eine von CLAUS entwickelte Anordnung für Rückstreuexperimente ist beschrieben in /73/, sect. 3.1 und /77/, sect. 4.6. Der Laserstrahl trifft 20° bis 30° geneigt gegen die Oberflächennormale auf den Kristall. Das Streulicht, das zwischen den an der Eintritts- und Austrittsfläche des Lasers reflektierten Strahlen den Kristall verläßt, wird über einen Umlenkspiegel und eine Linse auf den Spalt abgebildet. Der Reflex an der Eintrittsfläche wird dadurch aus der Abbildung eliminiert, daß man den Laserstrahl in einer Kanüle verlaufen läßt, die direkt auf der Kristalloberfläche aufsitzt. Der Reflex von der Austrittsfläche wird direkt auf dem Spektrographenspalt abgedeckt. Das von diesem Reflex erregte Ramanspektrum ist identisch mit dem ursprünglichen Spektrum, da sich die Phononenwellenvektorrichtungen um 180° unterscheiden. Auch bei den Rückstreuexperimenten wurden Spaltblende und Richtungsblende im Streulichtstrahlengang verwendet.

6. Umrechnung auf inneren Streuwinkel, Brechungsgesetz

Zur Ermittlung des Streuwinkels α_1 im Kristall muß das Brechungsgesetz für optisch zweiachsige Kristalle verwendet werden. Die noch wesentlich kompliziertere Frage der Beeinflussung des Raumwinkels und damit der Streuintensität durch die Brechung /193/ soll hier unberücksichtigt bleiben. In den 'Impulserhaltungssatz' (69) gehen die Wellenvektoren und damit die Wellennormalen des Lichtes ein. Für die Wellennormalen gilt auch in orthorhombischen Kristallen das Snellius'sche Brechungsgesetz. Schwierig ist nur die Bestimmung der Brechungsindizes mit Hilfe der klassischen Fresnel'schen Normalengleichung (34), vgl. /313/, Ein geschlossener Ausdruck für den Brechungsindex n läßt sich nur angeben, wenn sowohl die Oberfläche des Kristalls wie die Einfallsebene des Lichts

Kristallhauptebenen sind, z.B. die ik- bzw. ij-Ebene. Bei senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht gilt $n = n_k$ und bei Polarisation in der Einfallsebene

$$n = \left[n_i^2 + \sin^2 \alpha \left(1 - \frac{n_i^2}{n_j^2} \right) \right]^{1/2} \quad (77)$$

α ist der Einfallswinkel. In allen anderen Fällen muß man Snellius-Gesetz und Fresnel-Gleichung gemeinsam iterativ lösen, s. unten. Den zwei gebrochenen, zueinander senkrecht polarisierten Wellen entsprechend liefert die Fresnel-Gleichung zwei Brechungsindexwerte für jede Richtung. In der Regel wird man eine Streugeometrie wählen, bei der eine der Wellen viel intensiver ist als die andere, so daß sich im Endergebnis nicht zwei verschiedene Spektren überlagern. Der $\vec{D}$ -Vektor der intensiveren Welle liegt dann beinahe in der Schwingungsebene des einfallenden Lichtes /313/. Um die richtige Lösung für n wählen zu können, muß man daher zunächst die Schwingungsrichtungen kennen. Sie werden auf folgende Weise bestimmt: Die beiden optischen Achsen $\vec{O}_1$ und $\vec{O}_2$ liegen infolge der relativen numerischen Größen der Hauptbrechungsindizes bei KNbO_3 ($n_y > n_x > n_z$) in der yz-Ebene und zwar symmetrisch zur y-Achse. Sie bilden mit ihr den Winkel

$$\beta = \arctan \sqrt{\frac{n_y^2 (n_x^2 - n_z^2)}{n_z^2 (n_y^2 - n_x^2)}} \quad (78)$$

Die Ebene senkrecht zu $\vec{O}_\ell$ schneidet die Ebene senkrecht zur Normalenrichtung $\vec{s}_1$ der gebrochenen Lichtwelle in der Schnittgeraden $\vec{g}_\ell$ ($\ell = 1, 2$). Die Richtungen $\vec{p}^{(\ell)}$ der beiden Winkelhalbierenden am Schnittpunkt von $\vec{g}_1$ und $\vec{g}_2$ sind die gesuchten Schwingungsrichtungen (s. /313/).

Um aus den beiden Richtungen $\vec{p}^{(1)}$ und $\vec{p}^{(2)}$ die zu n gehörige auszuwählen, werden n und $\vec{p}^{(\ell)}$ in das Indexellipsoid (s. z.B. /313/) eingesetzt:

$$\frac{p_1^{(e)2}}{n_1^2} + \frac{p_2^{(e)2}}{n_2^2} + \frac{p_3^{(e)2}}{n_3^2} = \frac{1}{n^2} \quad (79)$$

Das $\vec{P}$, mit dem Gleichung (79) besser erfüllt ist, gehört zum Brechungsindex n .

7. Ausführung der Rechnungen

Die theoretische Berechnung der Dispersionskurven und die numerische Auswertung der Messungen wurde auf der Rechenanlage TR 440 im Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt. Die Programme wurden in ALGOL-60 abgefaßt. Da sie für eine Reproduktion zu umfangreich sind, soll hier nur eine Beschreibung der Prinzipien erfolgen. Auf die Programmenteile, die benutzt wurden, um direkt eine graphische Darstellung der Kurven zu erhalten, wird nicht eingegangen, da sie maschinenspezifisch sind. Eine Flexibilität, die die Anwendung der Programme bei verschiedenen Experimenten ermöglichte, wurde durch Benutzung von Prozeduren (Unterprogrammen) erreicht. Soweit wie möglich wurde die übersichtliche Vektorschreibweise verwendet.

a) Prozeduren für Vektorrechnung

LAENGE: liefert den Betrag eines dreidimensionalen Vektors

$$|\vec{p}| = (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)^{1/2}$$

NORM: normiert einen dreidimensionalen Vektor

$$\vec{p}_0 = \vec{p} / \text{LAENGE}(\vec{p})$$

VEKPRO: Vektorprodukt für 3 Dimensionen $\vec{c} = \vec{a} \times \vec{b}$

VEKSIN: Sinus des Zwischenwinkels aus dem Vektorprodukt

$$\sin \alpha = |\vec{a} \times \vec{b}| / \text{LAENGE}(\vec{a}) / \text{LAENGE}(\vec{b})$$

b) Dispersionskurven

N: 2-Oszillator-Sellmeier-Gleichung zur Berechnung der Hauptbrechungsindizes, s.a. IV. 5:

$$n^2 - 1 = S_1 / (E_1^2 - \nu^2 \cdot 1.239644^2 \cdot 10^{-8}) + S_2 / (E_2^2 - \nu^2 \cdot 1.239644^2 \cdot 10^{-8}) \quad (80)$$

Die Glieder im Nenner entsprechen Photonenenergien in eV. Der Zahlenfaktor entsteht durch die Umrechnung der Wellenzahlen in eV.

EPS: Auswertung der Kurosawaformel (35). Für $\varepsilon_\alpha^\infty$ wird eingesetzt $N(\alpha, \nu)^2$, also das Brechungsindexquadrat aus der Sellmeier-Gleichung, vgl. II.2.

KT: Berechnung von $k = 2\pi\nu \sqrt{\text{EPS}(\alpha, \nu)}$, falls $\text{EPS} \geq 0$.

c) Brechungsgesetz

QUA: Lösungen einer quadratischen Gleichung.

ITER: iterative Lösung von Snellius-Gesetz und Fresnel-Gleichung zur Ermittlung von n und $\vec{s}_i$. Als Ausgangswerte dienen ein Schätzwert für n und die Wellennormale $\vec{s}_a$ des einfallenden Lichtes. Das Snellius-Gesetz wird in vektorieller Form angesetzt:

$$\vec{s}_i = \frac{\sin(\alpha - \alpha_i)}{\sin \alpha} \vec{f} + \frac{1}{n} \vec{s}_a \quad (81)$$

Dabei ist $\vec{f}$ die Einfallsebene-Normale. $\vec{s}_i$ wird in die Fresnel-Gleichung eingesetzt und diese mittels QUA gelöst. Bezüglich der Wahl der richtigen Lösung n s.u. bei AUSWAHL. Es wird geprüft, ob $\vec{s}_i$ um mehr als $0,01^\circ$ von der Lösung der vorhergehenden Iterationsstufe (bzw. beim ersten Durchgang von $\vec{s}_a$) abweicht. Wenn dies der Fall ist, wird die Rechnung gemäß Gleichung (81) mit dem neuen n und $\alpha_i = \frac{\alpha}{n}$ wiederholt.

BRECHUNG: Berechnung von n und $\vec{s}_i$. Als Eingangswerte für ITER werden $\vec{s}_a$ und mit N die Quadrate der Hauptbrechungsindizes bereitgestellt. Mittels ITER wird die

Berechnung durchgeführt und die Ergebnisse werden bereitgestellt.

AUSWAHL: Auswahl der richtigen Lösung der Fresnel-schen Normalengleichung. Zunächst wird die Lage der beiden optischen Achsen berechnet (Gleichung (78)), dann mittels VEK SIN der Einfallswinkel des Lichtes. Der folgende Block von Rechnungen wird zweimal ausgeführt ($J = 1, 2$), um die Schwingungsrichtungen der beiden gebrochenen Wellen zu erhalten: Es wird ein Schätzwert für $n = n(J)$ gewählt und mittels ITER (J) n und $\vec{s}_1$ berechnet. Dabei wird für $J = 1$ das positive, für $J = 2$ das negative Vorzeichen vor der Wurzel aus der Diskriminante in QUA benutzt. Mit VEK PRO und NORM werden die beiden zunächst noch möglichen Richtungen $\vec{p}^{(l)}$ von $\vec{D}$ ermittelt, und zwar durch Normieren der Vektoren

$$\frac{\vec{s}_i \times \vec{O}_1}{|\vec{s}_i \times \vec{O}_1|} + \frac{\vec{s}_i \times \vec{O}_2}{|\vec{s}_i \times \vec{O}_2|}$$

vgl. 6 oben. Die beiden Vektoren $\vec{p}^{(1)}$ und $\vec{p}^{(2)}$ werden zusammen mit n in das Indexellipsoid (Gleichung (79)) eingesetzt. Derjenige Vektor, welcher die Gleichung erfüllt, hat die zu n gehörende Schwingungsrichtung. Für diese Richtung wird die Winkelabweichung zur Schwingungsrichtung des Laserlichtes berechnet.

Von den beiden Winkelabweichungen für $J = 1, 2$ entspricht die kleinere der gewünschten Lösung, also der gebrochenen Welle mit der größeren Intensität. Ihr zugehöriges J wird als Eingangswert für BRECHUNG gewählt.

d) Streudreieck

KVEK: berechnet aus $\frac{\vec{k}_i}{2\pi}$ und $\frac{\vec{k}_s}{2\pi}$ den Betrag k und die Richtung $\vec{s}$ des Polaritonenwellenvektors.

Die Grenzgerade für direkte Vorwärtsstreuung läßt sich sofort als $2\pi(n_i v_i - n_s v_s(v))$ angeben. Zur Auswertung der Messungen muß mit Hilfe von Steuer-

parametern, welche die Lage von Einfallsebene, Streuebene und Laserpolarisation angeben, die richtige Form für das Brechungsgesetz als geschlossener Ausdruck oder Iterationsverfahren gewählt werden.

Wesentlich aufwendiger ist die Berechnung der Dispersionskurven von p-Polaritonen. Für den Vergleich mit experimentellen Werten ist eine Berechnung nach Gleichung (49) mit festem $\vec{s}$ kaum sinnvoll, da sich beim Experiment Betrag und Richtung von $\vec{k}$ gleichzeitig ändern. Man könnte mit den gemessenen bzw. aus den Meßdaten errechneten Werten von ν und $\vec{s}_1$ mittels Gleichung (49) jeweils einen k-Wert bestimmen und so punktweise eine Dispersionskurve konstruieren. Dieses einfache Verfahren hat aber verschiedene Nachteile. Durch die unvermeidlichen Fehler der ν - und $\vec{s}_1$ -Werte wird auch k mit zufälligen Fehlern behaftet, was sich in Bereichen mit großer Polaritonendispersion in Knicken und Krümmungen der Kurve äußert. In den flachen Bereichen der Dispersionskurven können bei kleinen Fehlern der Wellenzahl experimenteller und 'theoretischer' k-Wert sogar um eine Größenordnung voneinander abweichen. Im Extremfall ist für die betreffende Frequenz und Richtung keine Wellenausbreitung mehr möglich. Dann existiert kein reeller Wellenvektor. Außerdem ist eine derartige Berechnung nur bei Polaritonzweigen und Winkelbereichen möglich, die schon mit Erfolg experimentell untersucht wurden, nicht bei solchen, deren Intensität zu gering ist oder bei ganz unbekannten Zweigen, für deren gezielte experimentelle Untersuchung eine vorherige Berechnung wünschenswert wäre.

Aus den oben genannten Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit eine andere Methode verwendet, der folgende Überlegungen zugrunde liegen: Für eine feste Streugeometrie, d.h. für festes $\vec{k}_1$ und $\vec{s}_s$ ist eine gemeinsame Lösung von Gleichung (49), die ein Spezialfall der Fresnel-Gleichung ist, und Gleichung (69)

(Wellenvektordreieck) eindeutig bestimmt. Sie kann durch Iteration ermittelt werden. Als Parameter wird wie im Experiment der Streuwinkel α_i verwendet. Das wirkliche Experiment mit seinen Meßfehlern wird also durch ein simuliertes Experiment ersetzt. Die Dispersionskurve wird dabei rein theoretisch ermittelt, da keine Meßwerte eingehen, sie bezieht sich aber auf eine bestimmte Streugeometrie und Erregerlinie.

Zunächst wird der Frequenzbereich, den der Dispersionszweig maximal überdecken kann, sowie ein Schätzwert für die Polaritonenwellenzahl ν eingegeben. Der Frequenzbereich des Dispersionszweiges läßt sich nach dem Verfahren, das bei Abbildung 1 beschrieben ist, eingrenzen. Für jeden Punkt der Dispersionskurve wird ein neues α_i als Parameter gewählt. Damit sind $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_s$ festgelegt. Mittels KVEK wird k und $\vec{s}$ berechnet, Gleichung (69). Mit diesem $\vec{s}$ wird nach Gleichung (49) ein k' berechnet. Existiert kein reelles k' , so war ν schon zu groß gewählt. Mit dem Mittelwert aus ν und unterer Grenze des Polaritonen-Wellenzahlbereichs als neuem Schätzwert wird die Berechnung dann von vorn begonnen.

War k' reell, so werden k und k' verglichen. Stimmen beide innerhalb einer vorgegebenen Grenze überein, so werden die Ergebnisse ν , k' und $\vec{s}$ ausgedruckt. Andernfalls muß ein verbesserter Wert für ν gefunden werden, mit dem dann wieder von vorn begonnen wird. Da für festes α_i und damit festes $\vec{k}_i$ die Dispersionskurve $\nu = \nu(k)$ monoton steigt und da sich k sehr viel langsamer mit ν ändert als k' , läßt sich eindeutig feststellen, ob ν zu klein oder zu groß gewählt war: für $k < k'$ muß ν nach unten korrigiert werden. Dies geschieht durch einfache Intervallteilung: das verbesserte ν ist die Mitte des Intervalls zwischen der unteren Grenze des Frequenzbereichs und dem alten ν . Die Intervallgrenzen sind am Anfang durch die eingelesenen Grenzen des Bereichs, s.o.,

bestimmt und werden bei jedem Iterationsschritt durch die neuen ν -Werte eingeeengt.

Auf diese Art wird durch ständige Intervallhalbierung spätestens nach 20 Iterationsschritten eine genügend große Genauigkeit von ν und $\vec{k}$ erreicht. Die Berechnung von Dispersionskurven für allgemeine Wellenvektorrichtungen wurde nur für festes $\vec{s}$ durchgeführt, und zwar mittels der Prozedur EPAL: Mit EPS werden die dielektrischen Funktionen für die Hauptrichtungen berechnet und mit QUA die beiden Lösungen der Fresnel'schen Normalengleichung. Für $\epsilon > 0$ wird k errechnet und ausgedruckt. Auch die Dispersionskurven mit räumlicher Dämpfung, vgl. Abbildung 3, lassen sich leicht nach Gleichung (60) berechnen, nur müssen Multiplikationen, Divisionen und Wurzeln mit speziellen Prozeduren für komplexe Zahlen ausgeführt werden. Das Programm wurde am Beispiel von ZnF_2 getestet. Die Resultate zeigten volle Übereinstimmung mit den Rechnungen von MERTEN u.a. /116, 217, 43/.

Zur Auswertung der $\sim 45^\circ$ -Phononen ist für die Bestimmung der genauen Phononenrichtung wieder die Verwendung der Prozeduren LAENGE, KVEK und N nötig. Die theoretischen Kurven $\nu = \nu(\vartheta)$ ergeben sich direkt nach Gleichung (44b) unter der Verwendung von EPS.

IV. LITERATURÜBERSICHT: PEROVSKITE, POLARITONEN- UND RICHTUNGSDISPERSION IN ORTHORHOMBISCHEN KRISTALLEN, EIGENSCHAFTEN VON KNbO_3

1. Ferroelektrizität und Phasenübergänge in Perovskiten

Wegen der ungeheuren Flut von Theorien und experimentellen Resultaten, die im Zusammenhang mit Ferroelektrizität und Phasenübergängen vor allem in den letzten 15 Jahren publiziert wurden, soll hier nicht einmal versucht werden, auch nur einen kurzen Gesamtüberblick über die wichtigsten Phänomene zu geben. Es sei auf folgende zusammenfassende Arbeiten hingewiesen /309, 115, 308, 295, 131, 119, 267, 15/. Auch für weitere Literaturangaben sei auf diese Artikel und die Bibliographien verwiesen /91, 92/. Der ausgezeichnete Übersichtsartikel von SCOTT /295/ enthält allein 300 Zitate. An dieser Stelle sollen daher nur einige Punkte genannt werden, die zur Diskussion der Meßergebnisse in der vorliegenden Arbeit nötig sind.

Das Besondere der ferroelektrischen und pyroelektrischen Kristalle ist die permanente spontane Polarisierung, die sich aus den elektronischen (Polarisierung der Atome) und atomaren Dipolmomenten (Anordnung der Ionen) in den Elementarzellen zusammensetzt. Sie tritt im allgemeinen erst unterhalb der Curie-Temperatur T_C auf. Bei Temperaturerhöhung über T_C hinaus geht der Kristall in den paraelektrischen Zustand über. Das Auftreten der Spontanpolarisierung bei ferroelektrischen Phasenübergängen ist bedingt durch eine oft nur geringfügige Verschiebung der Ionen. Ferroelektrizität kann nur in den 10 polarenklassischen Punktgruppen auftreten, die Untergruppen der Punktgruppe $\mathcal{C}_{\infty v}$ ($= \infty m$) des elektrischen Dipolmomentes (polarer Vektor) sind: $\mathcal{C}_1 = 1$, $\mathcal{C}_2 = 2$, $\mathcal{C}_3 = 3$, $\mathcal{C}_4 = 4$, $\mathcal{C}_6 = 6$, $\mathcal{C}_5 = m$, $\mathcal{C}_{6v} = 6mm$, $\mathcal{C}_{2v} = mm$, $\mathcal{C}_{3v} = 3m$, $\mathcal{C}_{4v} = 4mm$. Bei Phasenübergängen 2. Ordnung muß die Raumgruppe der ferroelektrischen Phase Untergruppe derjenigen der paraelektrischen Phase sein. Bei diesen Phasenübergängen tritt keine Umwandlungswärme auf. Die

Zustandsgrößen ändern sich stetig. Die Symmetrie ändert sich dagegen sprunghaft.

Beim Übergang in die ferroelektrische Phase kann die Spontanpolarisation verschiedene Richtungen einnehmen. Dadurch entstehen ferroelektrische Domänen. Die Anzahl der möglichen Richtungen ist gegeben durch $\frac{[P_p]}{[P_f]}$, wobei P_p und P_f die Punktgruppen der para- bzw. ferroelektrischen Phase sind. Durch Anlegen genügend starker elektrischer Felder lassen sich die Polarisationsrichtungen der einzelnen Domänen ausrichten. Streng genommen erreicht man dies durch Verschieben der Domänenwände. So können eindomänige Kristallproben hergestellt werden. Für die statische DK gilt in der Nähe des Umwandlungspunktes ein CURIE-WEISS'sches Gesetz

$$\frac{1}{\epsilon_0} \sim |T - T_c| \quad (82)$$

Bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung bleibt der Wert der DK auch theoretisch endlich, da die Ferroelektrizität schon bei einer Temperatur $T_0 > T_c$ auftritt. Bei T_0 wird dann ϵ_0 sprunghaft kleiner, jedoch bleibt ihr Wert auch dann noch ungewöhnlich groß.

Die neben der KDP-Gruppe meist untersuchte Gruppe von Ferroelektrika sind die Perovskite. Der Name leitet sich ab vom Mineral CaTiO_3 = Perovskit (oder Perowskit). Die allgemeine Bruttoformel ist ABX_3 , wobei X für Sauerstoff oder Fluor steht, B für ein 3-, 4- oder 5-wertiges Übergangsmetall und A (bei $X = O$) für ein 3-, 2- oder 1-wertiges Metall. Im folgenden werden nur die Sauerstoffoktaeder-Perovskite (ABO_3) besprochen. Die ideale kubische Perovskitstruktur zeigt Abbildung 10 (CaTiO_3 selbst ist orthorhombisch verzerrt, wie erst spät entdeckt wurde). Das tragende Gerüst sind die zusammenhängenden BO_6 -Bausteine: Sauerstoffoktaeder mit dem B-Atom in der Mitte. Die B-O-Bindung ist stark kovalent, so daß die effektive Ladung von B nur ≈ 1 ist /112, 332/ (s.a. /130, 289/), und sie wird durch die 2p-Orbitale des Sauerstoffs und die 3d-,

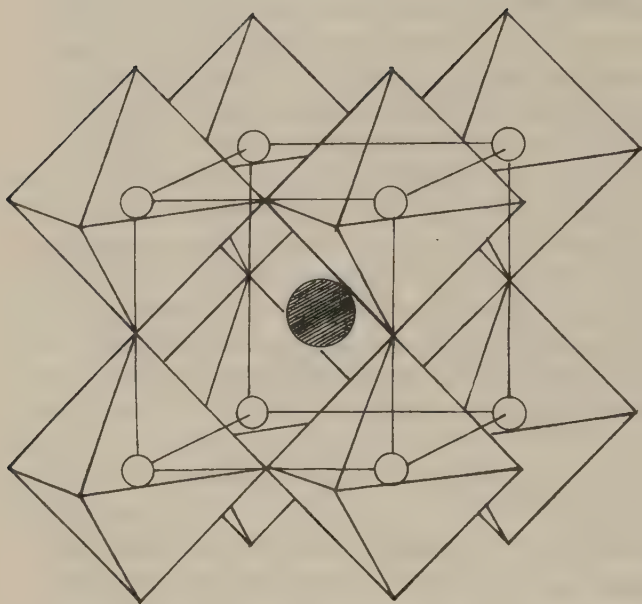


Abbildung 10: Perovskitstruktur ● = A, ○ = B, die Sauerstoffatome sitzen an den Oktaederecken.

4d- oder 5d-Orbitale des B-Atoms (für B = Ti, Nb, Ta) gebildet. Das A-Ion ist für die Struktur von geringerer Bedeutung, es kann im Extremfall, beim WO_3 , sogar fehlen. Die A-O-Bindung ist weniger stark und hat kaum kovalenten Charakter. Meistens wird die Lage der Einheitszelle, anders als in Abbildung 10, so gewählt, daß die A-Atome an den Ecken, das B-Atom in der Mitte des Kubus und die Sauerstoffatome in den Mitten der Flächen sitzen.

Diese kubische Perovskitstruktur besitzen viele Perovskitverbindungen nur bei hohen Temperaturen; bei Temperaturerniedrigung tritt eine Verringerung der Symmetrie ein mit dem Übergang in eine ferroelektrische oder

antiferroelektrische Phase (zur Nomenklatur s. /295/ und /131/). Diese Phasenumwandlung wird mit der soft-mode-Theorie erklärt, die von COCHRAN /80, 81/ entwickelt wurde, deren Grundgedanken jedoch schon früher von RAMAN und NEDUNGADI und FRÖHLICH ausgesprochen wurden (s. /295/, S. 84 und 94, und /115/, S. 9): Ändert sich die Frequenz eines transversalen optischen Phonons nach

$$\omega^2 = \omega_0^2 |T - T_c| \quad (83)$$

so hat bei Berücksichtigung der LST-Relation (42) ϵ_0 eine dem CURIE-WEISS'schen Gesetz (82) entsprechende Temperaturabhängigkeit. Die Rückstellkräfte einer Schwingung verschwinden also am Curiepunkt, der Kristall wird 'weich' gegenüber dieser Schwingung. Dieses Phonon heißt daher 'soft-mode' oder ferroelektrische Mode. Die Auslenkungen der Atome durch diese Schwingung gehen am Umwandlungspunkt in eine statische Verzerrung des Kristallgitters über, die Eigenvektoren der Schwingung müssen daher genau den Ionenverschiebungen beim Phasenübergang entsprechen. Da die Verschiebungen bei einem ferroelektrischen Übergang in benachbarten Elementarzellen gleich sind, muß das Phonon für $k = 0$ instabil werden, bei einem antiferroelektrischen Übergang dagegen am Rand der Brillouinzone. Bei einer Umwandlung 1. Ordnung bleibt

$\omega(T_0) > 0$, entsprechend der endlichen DK, bei einem Übergang 2. Ordnung dagegen sollte dieser einfachen Überlegung nach $\omega = 0$ erreicht werden. Erst bei einer Berücksichtigung der mikroskopischen Theorie von COWLEY, die eine zusätzliche 'zentrale Mode' bei $\omega = 0$ liefert (s. /295/, S. 89), bleibt die Frequenz der ferroelektrischen Mode auch bei einem Phasenübergang 2. Ordnung endlich.

Diese Ergebnisse, ursprünglich für die paraelektrische Phase entwickelt, lassen sich auch auf den ferroelektrischen Zustand anwenden. Nur kann es hier durch

Aufspaltung einer entarteten 'soft-mode' mehrere Komponenten geben, von denen nur eine die Temperaturabhängigkeit zeigt.

COCHRAN hat an einem einfachen Modell gezeigt, daß die Beiträge der kurzreichweitigen Gitterkräfte und der langreichweitigen Coulombkräfte zur rücktreibenden Kraft für eine transversale Schwingung verschiedenes Vorzeichen haben, so daß sie sich gegenseitig aufheben können, für longitudinale Schwingungen dagegen nicht (/80/, s. /295/ S. 87). Dabei wurde allerdings bei den transversalen Phononen kein makroskopisches elektrisches Feld berücksichtigt. Gerade bei den für einen ferroelektrischen Phasenübergang entscheidenden kleinen Wellenvektoren tritt jedoch das durch die Retardierung bedingte elektrische Feld auf (s. Kap. II).

Durch geeignete Annahmen über die Form des Schwingungspotentials kann man die gewünschte Temperaturabhängigkeit erhalten (COWLEY; s. /295/ S. 88).

Experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Perovskiten mittels Neutronen- und Ramanspektroskopie (s. /295/ S. 99 bis 108) schienen bisher diese Theorien zu bestätigen. In den letzten Jahren sind allerdings Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit aufgetaucht /265/, die im Zusammenhang mit der Diskussion um die Bedeutung der Debye-Relaxationen (s. II 6c) wohl zu Korrekturen an der Theorie führen werden.

2. Struktur, Faktorgruppenanalyse und Phasenübergänge in BaTiO_3 und KNbO_3

Die Entdeckung der Ferroelektrizität von Bariumtitanat (BaTiO_3) während des zweiten Weltkrieges in den USA und der UdSSR gab den Anstoß zur genauen Untersuchung der Perovskite. BaTiO_3 besitzt neben der paraelektrischen Hochtemperaturphase drei ferroelektrische Phasen. Die einzige bekannte Perovskitverbindung, die genau diese

Folge von 4 Phasen mit BaTiO_3 teilt, ist KNbO_3 (Kaliummetaniobat). Bei Zimmertemperatur ist BaTiO_3 tetragonal, KNbO_3 dagegen orthorhombisch. Da sich eindomänige Kristalle bisher nur in der Zimmertemperaturphase präparieren lassen, ist die Untersuchung des orthorhombischen KNbO_3 eine notwendige Ergänzung zu den vielen Arbeiten über BaTiO_3 .

Die Ferroelektrizität von KNbO_3 wurde 1949 von MATTHIAS entdeckt /206/. (Damals war für Niob noch der Name Columbium gebräuchlich, daher KCo_3). Messungen der DK und die Abfolge der Phasenübergänge wurden von MATTHIAS und REMEIKA /207/ und PEPINSKY u.a. /243, 299/ veröffentlicht, ähnliche Untersuchungen von SHIRANE u.a. /300/ und TRIEBWASSER /323/.

In Tabelle 7 sind die Raumgruppen für die 4 Phasen und mögliche Richtungen für die Spontanpolarisation bezogen auf die kubische Einheitszelle angegeben sowie die Umwandlungstemperaturen für BaTiO_3 und KNbO_3 . Diese Umwandlungstemperaturen variieren etwas, je nach der Kristallprobe, und sind sehr unterschiedlich bei Erwärmung und bei Abkühlung (Temperaturhysterese).

Raumgruppe	Umwandlungstemperatur [K]		Richtung von $\vec{P}_s$
	BaTiO_3	KNbO_3	
$\text{Pm}3\text{m} = \mathcal{O}_h^1$			-
	395	700	
$\text{P}4\text{mm} = \mathcal{C}_{4v}^1$			[001]
	275	498	
$\text{Bmm}2 = \mathcal{C}_{2v}^{14}$			[110]
	195	228	
$\text{R}3\text{m} = \mathcal{C}_{3v}^5$			[111]

Tabelle 7: Phasen von BaTiO_3 und KNbO_3

Aus Symmetriegründen könnte höchstens der Übergang kubisch-tetragonal von 2. Ordnung sein, da φ_{3v}^5 keine Untergruppe von φ_{2v}^{14} , und diese keine Untergruppe von φ_{4v}^1 ist /32/. Jedoch ist auch diese Umwandlung in BaTiO_3 und KNbO_3 eindeutig von 1. Ordnung, wie verschiedene Experimente zeigten (z.B. /94, 95/).

In der tetragonalen Phase gibt es 6 mögliche Richtungen für $\vec{P}_s$ (da $\frac{[\varphi_h]}{[\varphi_{4v}]} = 6$), in der orthorhombischen 12 und in der trigonalen 8. Dementsprechend vielfältig sind auch die Domänenstrukturen (s. 5.).

Die erste Untersuchung der orthorhombischen Einheitszelle veröffentlichte VOUSDEN /331/; er fand Abmessungen von $5.6946 \times 3.9714 \times 5.7203 \text{ \AA}^3$. Eine genauere Röntgenstrukturuntersuchung stammt von KATZ und MEGAW /162/. Mit der überlegenen Technik der Neutronenbeugung untersuchte schließlich HEWAT alle Phasen von KNbO_3 /145/, nachdem er schon vorher die tetragonale Phase behandelt hatte /144/. Das Schema der Struktur zeigt Abbildung 11.

Man kann sich die orthorhombische Einheitszelle entstanden denken durch Verlängerung einer Flächendiagonalen der kubischen Struktur. Der rechte Winkel zwischen den Kanten der Elementarzelle wird dabei nur auf $89^\circ 45'$ verringert. Die dadurch entstehende monokline Einheitszelle läßt sich bei Verdopplung des Rauminhaltes ergänzen zur quaderförmigen orthorhombischen Bravaiszelle. Deren y-Achse ist die unveränderte Kante des Kubus, die z-Achse ist die verlängerte Flächendiagonale (= Richtung von $\vec{P}_s$), die x-Achse die zu y und z senkrechte Flächendiagonale. Die Ionenverschiebungen sind längs der z-Achse, nur 2 Sauerstoffionen (O_{II} und O_{III}) haben eine kleine Verschiebungskomponente in x-Richtung. Das Sauerstoffoktaeder verschiebt sich als Ganzes, kaum verzerrt. (Nach der Röntgenstrukturuntersuchung /162/ wäre eine größere Verzerrung ermittelt worden.)

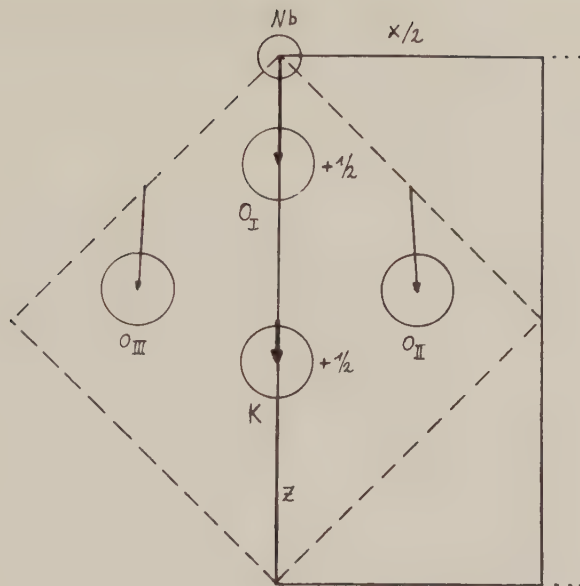


Abbildung 11: Schema der orthorhombischen Struktur von KNbO_3 . Die Verschiebungen gegenüber der kubischen Phase sind stark übertrieben. ---: Begrenzungen der pseudokubischen Einheitszelle. —: Begrenzungen der halben orthorhombischen Bravaiszelle.

Die Lagen der 5 Atome in der Primitivzelle (die mit der pseudokubischen Einheitszelle übereinstimmt) sind:

Nb	:	O		O
K	:	O	$1/2 y$	$1/2 z + \Delta_z(K)$
O_I	:	O	$1/2 y$	$\Delta_z(O_I)$
O_{II}	:	$1/4 x + \Delta_x(O_{II})$	O	$1/4 z + \Delta_z(O_{II})$
O_{III}	:	$3/4 x - \Delta_x(O_{II})$	O	$1/4 z + \Delta_z(O_{II})$

Die Verschiebungen Δ wurden von HEWAT bestimmt /145/ zu

$$\Delta_z(K) = 0.078 \pm 0.040 \text{ \AA}$$

$$\Delta_z(O_I) = 0.204 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$\Delta_z(O_{II}) = 0.192 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$\Delta_x(O_{II}) = 0.014 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

In der orthorhombischen Phase von $BaTiO_3$ sind diese Verschiebungen alle kleiner (s. den Vergleich in /162/).

Die primären Elemente der Raumgruppe $\mathcal{C}_{2v}^{14}$ enthalten keinen Translationsanteil, die Raumgruppe ist daher symmorph /25/. Die zur Faktorgruppe isomorphe Richtungsgruppe $\mathcal{C}_{2v} = mm2$ enthält 4 Elemente. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen sind in Tabelle 1 enthalten. Das Strukturmuster, das sich aus den primären Elementen und den primitiven Translationen ergibt, ist in /157/, S. 124, dargestellt. In der Primitivzelle liegen 2 zweizählige Drehachsen $\parallel z$ durch die Punkte $0\ 0\ 0$ und $0\ 1/2\ 0$, Spiegelebenen $\perp y$ durch $y = 0$ und $y = 1/2$ und Spiegelebenen $\perp x$ durch $x = 0$ und $x = 1/2$, sowie zweizählige Schraubachsen und Gleitspiegelebenen, die für die Faktorgruppenanalyse für $k = 0$ unwesentlich sind. Daraus ergibt sich die Lagesymmetrie der 5 Atome in der Primitivzelle:

K , Nb und O_I haben die höchstmögliche Lagesymmetrie $\mathcal{C}_{2v}$, O_{II} und O_{III} liegen nur auf einer Spiegelebene $\perp y$ und haben daher die Lagesymmetrie $\mathcal{C}_s$.

Mit diesen Informationen läßt sich die Faktorgruppenanalyse durchführen, in der Abfolge und Bezeichnungsweise, wie sie BEHRINGER /26/ angegeben hat (s. a. /25/, Beispiel 3, S. 36 ff) (Tabelle 8).

R	E	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
$N_A^{PC}(R)$	5	3	5	3
$\chi^T(R) = \chi^\mu(R) = f_R$	3	-1	1	1
$\chi^{[\alpha]}(R) = f''(R)$	6	2	2	2
$\chi(R) = N_A^{PC}(R) \cdot f_R$	15	-3	5	3
$\chi^V(R) = \chi(R) - \chi^T(R)$	12	-2	4	2

Tabelle 8: Zur Faktorgruppenanalyse von KNbO_3 in der orthorhombischen Phase. Bezeichnungen nach /26/.

$N_A^{PC}(R)$ ist die Anzahl der Atome pro Primitivzelle, die bei der Anwendung der Symmetrieoperation R in sich selbst übergehen. $\chi^T, \chi^\mu, \chi^{[\alpha]}, \chi^V, \chi$ sind die Charaktere von: Translation (= akustische Schwingungen), elektrischem Dipolmoment, symmetrischem Anteil der Polarisierbarkeit, optischen Schwingungen, allen Schwingungen. χ^μ und $\chi^{[\alpha]}$ dienen nur zur Kontrolle der IR- und Ramanaktivität, die schon in Tabelle 1 enthalten ist. Die Größen f_R und f''_R sind der Tabelle 2 in /26/ entnommen. Durch Einsetzen der einzelnen Charaktere $\chi^{\dots}$ in die Abzählformel

$$n_q^{\dots} = \frac{1}{[P]} \sum_{R \in P} \chi^{\dots}(R) \chi^{q*}(R) \quad (84)$$

erhält man die gewünschten Anzahlen $n_q^{\dots}$ für die verschiedenen Rassen (= irreduziblen Darstellungen) q. Das Ergebnis zeigt Tabelle 9.

	A_1	A_2	B_1	B_2
n^V	4	1	4	3
$n^T = n^\mu$	1	0	1	1
$n^{[\alpha]}$	3	1	1	1

Tabelle 9: Ergebnis der Faktorgruppenanalyse

Die 12 optischen Phononen teilen sich daher auf in $4 A_1 + 1 A_2 + 4 B_1 + 3 B_2$. Die Rassen A_1 , B_1 und B_2 sind infrarotaktiv. Die Ergebnisse für $n^{(a)}$ besagen, daß es im symmetrischen Ramantensor bei A_1 drei voneinander unabhängige nichtverschwindende Elemente gibt, in den übrigen Rassen je eines.

Das Ergebnis ist bezüglich $n^V(B_1)$ und $n^V(B_2)$ nicht eindeutig. Denn einerseits kann man die Kanten der orthorhombischen Bravaiszelle in anderer Reihenfolge bezeichnen und kommt so zur Raumgruppenbezeichnung $Amm2 /25/$ oder $C2mm /270, 271/$ anstatt $Bmm2$. Andererseits ist man auch nach dieser Festlegung noch frei in der Wahl der Bezeichnungen B_1 und B_2 , die sich nur in der Symmetrie bzw. Antisymmetrie zu den zwei gleichwertigen Spiegelebenen unterscheiden. Daher sind die in $/25/$ und $/270, 271/$ angegebenen Zahlen $3 B_1 + 4 B_2$ genauso richtig. Wichtig ist nur, daß Charaktertabelle, Ramantensoren und Faktorgruppenanalyse auf dem gleichen Koordinatensystem beruhen.

In Molekülkristallen im weitesten Sinn, also in Kristallen, in denen sich fester gebundene Gruppen von Atomen sinnvoll abgrenzen lassen, bietet die Faktorgruppenanalyse die Möglichkeit zur feineren Unterscheidung der optischen Schwingungen in innere Schwingungen, Translations- und Rotationsschwingungen. In $KNbO_3$ dagegen bilden die fester gebundenen NbO_6 -Oktaeder ein zusammenhängendes Gerüst, das sich nicht in einer Primitivzelle abgrenzen läßt. Führt man dennoch die Faktorgruppenanalyse rein formal mit den 'Molekülen' NbO_3^- und K^+ durch, so ergibt sich an inneren Schwingungen von NbO_3^- : $3 A_1 + 2 B_1 + 1 B_2$, an Translationsschwingungen $1 A_1 + 1 B_1 + 1 B_2$ und an Rotationsschwingungen $1 A_2 + 1 B_1 + 1 B_2$. Physikalisch interpretieren lassen sich davon die drei Translationsschwingungen als Schwingungen des Kaliumions gegen das NbO_6 -Gerüst, was sich auch noch auf andere Weise zeigen läßt (s. $/25/$, S. 38).

Die Faktorgruppenanalyse für die anderen Phasen von BaTiO_3 und KNbO_3 wurde schon mehrfach publiziert /155, 190, 274/, wenn auch unvollständig und teilweise falsch, so daß hier nur die Korrelationstabelle wiedergegeben wird (Tabelle 10). Man erhält die Ergebnisse aus den Tabellen (compatibility table) für σ_h in /177/. Die Aufspaltung ist dabei immer von σ_h aus gesehen, da die Raumgruppen der ferroelektrischen Phasen nicht Untergruppen zueinander sind. Die Korrelation der Rassen der ferroelektrischen Phasen untereinander ist daher ziemlich willkürlich.

Mit rein gruppentheoretischen Methoden lassen sich auch einige Aussagen über die Auslenkungen der Atome in den verschiedenen Schwingungsrassen machen (Eigenvektoren der Schwingung). Diese müssen folgender Gleichung genügen (/259/ S. 86 bis 88):

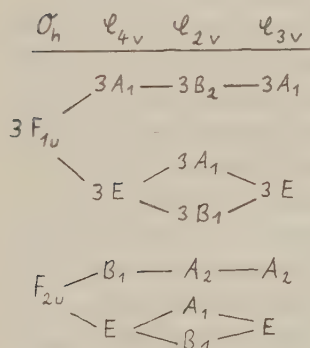


Tabelle 10: Korrelationstabelle für die optischen Phononen in den vier Phasen von BaTiO_3 und KNbO_3

ren der Schwingung). Diese müssen folgender Gleichung genügen (/259/ S. 86 bis 88):

$$T_{\mu\mu}^{(q)} \left(\sum_{\rho} \sqrt{m_{\rho}} \vec{e}_{\rho}^{q,\mu} \cdot \vec{u}_{\rho} \right) = \sum_{\rho} \sqrt{m_{\rho}} \vec{e}_{\rho}^{q,\mu} \cdot \vec{u}_{\rho} \quad (85)$$

T ist der Projektionsoperator, wie er in Gleichung (19) definiert wurde, der Summationsindex ρ erstreckt sich über die Atome der Einheitszelle, m_{ρ} ist die Masse des ρ -ten Atoms, $\vec{u}_{\rho}$ sein Auslenkungsvektor und $\vec{e}_{\rho}^{q,\mu}$ ein reeller Polarisationsvektor mit Komponenten vom Betrag 1.

Besonders einfach wird die Rechnung in der orthorhombischen Phase, weil alle Darstellungen von φ_{2v} ein-dimensional sind und die Matrizen der Symmetrieeoperationen Diagonalform besitzen. In voller Übereinstimmung mit /99/ ergibt sich für die Auslenkungen (Tabelle 11):

	K	Nb	O_I	O_{II}	O_{III}
A_1	$(00\alpha_1)$	$(00\beta_1)$	$(00\gamma_1)$	$(\delta_1 0 \varepsilon_1)$	$(-\delta_1 0 \varepsilon_1)$
A_2	(000)	(000)	(000)	$(0\alpha_2 0)$	$(0-\alpha_2 0)$
B_1	$(\alpha_3 0 0)$	$(\beta_3 0 0)$	$(\gamma_3 0 0)$	$(\delta_3 0 \varepsilon_3)$	$(\delta_3 0 -\varepsilon_3)$
B_2	$(0\alpha_4 0)$	$(0\beta_4 0)$	$(0\gamma_4 0)$	$(0\delta_4 0)$	$(0\delta_4 0)$

Tabelle 11: Eigenvektoren der Schwingungen in der orthorhombischen Phase

Nur bei der A_2 -Schwingung ist die Form genau festgelegt, bei den übrigen Rassen müßten Annahmen über die Kraftkonstanten gemacht werden, um die relative Größe der auftretenden Konstanten festzulegen. Kraftkonstantenrechnungen wurden schon für die kubische Phase von $BaTiO_3$ durchgeführt /164, 158/, die Ergebnisse sind jedoch nicht eindeutig. Die Zahl der unbestimmten Größen in Tabelle 11 läßt sich jeweils um eine pro Rasse verringern, wenn man berücksichtigt, daß der Schwerpunkt der Elementarzelle unverändert bleibt. Die Richtung des elektrischen Dipolmomentes der polaren Schwingungen ist in Tabelle 11 deutlich zu sehen.

Wendet man die soft-mode-Theorie auf die drei Phasenübergänge von $BaTiO_3$ und $KNbO_3$ an, so ergibt sich im einzelnen folgendes Bild: In der kubischen Phase wird bei Temperaturerniedrigung eine F_{1u} -Schwingung instabil - schematisch charakterisiert durch Verschiebung des B-Atoms (= Nb oder Ti) in der Richtung einer Kante des Kubus - und führt zu einer Verzerrung in dieser Richtung, die die C_4 -Achse (= z-Achse) der tetragonalen Phase wird. Die

totalsymmetrische Komponente der Schwingung behält die niedere Frequenz, die sich erst bei weiterer Temperaturerniedrigung wieder erhöht. Die beiden anderen Komponenten der F_{1u} -Schwingung wurden durch die Phasenumwandlung vorübergehend stabilisiert. In der Punktgruppe $\mathcal{C}_{4v}$ ist ihre Bezeichnung nun E.

Bei tieferen Temperaturen wird diese zweifach entartete Schwingung instabil und führt zu einer statischen Verschiebung des B-Atoms entlang einer Quaderkante, was zusammen mit der ersten Verzerrung eine Verschiebung entlang einer Flächendiagonale des ursprünglichen Kubus ergibt. Diese Richtung wird die zweizählige Drehachse (z-Richtung) der orthorhombischen Phase. Hier zeigt die B_1 -Komponente die Temperaturabhängigkeit.

Bei noch tieferen Temperaturen führt schließlich die Instabilität der dritten F_{1u} -Komponente, in $\mathcal{C}_{2v}$ eine B_2 -Schwingung, zu einer zusätzlichen B-Verschiebung in y-Richtung, was insgesamt eine Verschiebung entlang einer Raumdiagonalen ergibt. Die C_3 -Achse der trigonalen Phase zeigt in diese Richtung.

Dieses Bild von Struktur und Phasenübergängen wurde grundlegend in Frage gestellt durch die Behauptung, $BaTiO_3$ und $KNbO_3$ (und einige andere Perovskite) besäßen mit Ausnahme der trigonalen Phase keine vollständig geordnete Struktur und die Phasenübergänge seien daher vom Ordnungs-Unordnungstyp. Die stärkste experimentelle Unterstützung für diese Annahme bildete die Beobachtung von diffuser Elektronen- und Röntgenstreuung /135, 85, 86, 87, 88, 103, 347/. Diese ist vor allem in $KNbO_3$ so stark, daß die Laue-Diagramme ein völlig überraschendes Bild liefern (s. die Abbildung in /85, 86, 87, 88, 103/): Neben den normalen Interferenzpunkten sind gebogene Linien zu sehen, die durch den Schnitt der Ewald-Sphäre mit der in reziproken Gitterebenen konzentrierten diffusen Streuung entstehen. In der orthorhombischen Phase entsprechen die Linien den reziproken (0 1 0) Ebenen, in

der tetragonalen den $(1\ 0\ 0)$ und $(0\ 1\ 0)$ Ebenen und in der kubischen Phase den $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$ und $(0\ 0\ 1)$ Ebenen, während in der trigonalen Phase keine diffuse Streuung auftritt. COMÈS, LAMBERT und GUINIER /85, 86, 87, 88, 103/ in Orsay erklärten das mit einer Verschiebung des B-Atoms entlang von kubischen $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ -Richtungen in allen Phasen, und zwar in der trigonalen Phase entlang einer Richtung, in der orthorhombischen in zwei verschiedenen, in der tetragonalen in vier, und schließlich in der kubischen Phase in allen acht verschiedenen $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ -Richtungen. Im Gegensatz zu älteren Annahmen /314, 31/ sollen diese Verschiebungen aber nicht völlig regellos verteilt, sondern entlang einer Kette (chain structure) von ca. 10 bis 20 Elementarzellen miteinander korreliert sein. Diese Erhaltung der Nahordnung würde auch die theoretische Änderung der Entropie beim Phasenübergang in Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten bringen.

In der orthorhombischen Phase müßte dann die Struktur so beschrieben werden: In einer Kette von der Länge einiger Elementarzellen in y-Richtung ist das B-Atom in $[0\ 1\ 1]$ -Richtung (= kubische $[1\ 1\ 1]$ -Richtung) verschoben, während in daneben liegenden Ketten die Verschiebung in $[0\ \bar{1}\ 1]$ -Richtung (= kubische $[1\ \bar{1}\ 1]$ -Richtung) zeigen kann. Durch Mittelung über viele Ketten ergibt sich eine resultierende Verschiebung in $[0\ 0\ 1]$ -Richtung; diese gemittelte Struktur würde sich dann aus den üblichen Strukturuntersuchungen ergeben.

Diese Annahme einer statischen Unordnung wurde durch Kernresonanzmessungen in Zürich /165/ eindeutig widerlegt (s.a. /304/), die ergaben, daß die Lagesymmetrie des Nb-Atoms im orthorhombischen KNbO_3 C_{2v} ist und die Hauptachsen des efg-Tensors (= elektr. Feldgradient) nach den orthorhombischen Koordinatenachsen orientiert sind. Es kommt also nur eine dynamische Störung der Ordnung in Frage, deren 'Frequenz' weit oberhalb von

10^8 s^{-1} ($= 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) liegen muß /165/. Genauere Hinweise auf die Natur dieser Störung kann man den zahlreichen Neutronenstreuexperimenten entnehmen, die zur Aufklärung des Zusammenhanges zwischen Gitterdynamik und Phasenübergängen der Perovskite unternommen wurden (z.B. /99, 347, 301, 345, 83, 14, 302, 303, 136, 346, 234, 89, 348/).

Eindeutiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß eine ungewöhnlich starke Anisotropie der niederfrequenten Phononen diese diffuse Streuung verursacht. Das wurde auch von HÜLLER /151, 152/ theoretisch vorhergesagt. Und zwar scheint für große $\vec{k}$ die Anisotropie des TA-Phonons zu dominieren. Für kleine $\vec{k}$ dagegen (und nur dieser Bereich ist der Ramanspektroskopie zugänglich) werden die akustischen Phononen isotrop, so daß hier die diffuse Streuung auf der Anisotropie der soft-mode beruht.

Eine experimentell und theoretisch gut fundierte Tatsache ist auch eine Kopplung zwischen den niederfrequenten akustischen und optischen Phononen /301, 14, 302, 303, 136, 234, 89, 99, 114, 204/, wobei ein 'aufgehobener Kreuzungspunkt' und gemischter TA-TO-Charakter auftreten, da die beiden Phononen zur gleichen Symmetrierasse gehören. Zumindest in KNbO_3 und KTN (ein Mischkristall aus KTaO_3 und KNbO_3) verläuft der akustische Zweig außerordentlich flach (bei KNbO_3 in der xz-Ebene), d.h. ohne Betragsdispersion, durch den größten Teil der 1. Brillouinzone /99, 348/.

Sehr unterschiedlich sind die Ergebnisse für die Dämpfung der soft-mode. In KTaO_3 konnte keine Dämpfung festgestellt werden /89/, in PbTiO_3 ist die soft mode in der tetragonalen Phase ungedämpft und in der kubischen Phase nur für kleine $\vec{k}$ stärker gedämpft /302/. In KTN ist die ferroelektrische Mode in der kubischen Phase für $\vec{k}$ entlang den Hauptrichtungen 'overdamped' (die Übersetzung 'übergedämpft' in /317/ ist wohl unbrauchbar), d.h.

für die Dämpfungskonstante und harmonische Frequenz der Schwingung gilt $\gamma > 2\omega$ (γ definiert wie in Abschnitt II. 6a) /278/ bzw. wenn man den Bose-Faktor berücksichtigt /111, 62/ $\gamma > \sqrt{2}\omega$, so daß das Intensitätsmaximum bei $\omega = 0$ liegt /346/.

In der kubischen Phase von BaTiO_3 wird die 'soft mode' teils als nicht 'overdamped' /301/, teils als 'overdamped' /345, 136/ bezeichnet, in der tetragonalen Phase soll sie für $\vec{k} \parallel (1\ 1\ 0)$ höchstens für sehr kleine $\vec{k}$ stark gedämpft sein /303/.

In KNbO_3 schließlich zeigt sich das Intensitätsmaximum der 'soft mode' in der kubischen Phase bei $\omega = 0$ /234/, in der orthorhombischen Phase dagegen sind nur für kleine $\vec{k}$ Hinweise auf stärkere Dämpfung vorhanden /99/. Temperaturabhängigkeiten wurden in BaTiO_3 /301/, KTN /348/ und KNbO_3 /234/ in Übereinstimmung mit der soft-mode-Theorie gemessen.

Diese Ergebnisse und Interpretationen von 'soft modes' mit sehr starker Dämpfung sind mit Vorsicht zu betrachten. Einerseits könnte die starke Dämpfung nach COMÈS /90/ durch die Anisotropie in Verbindung mit der begrenzten Auflösung des Neutronenspektrometers nur vorgetäuscht sein, andererseits befindet man sich dabei an den Grenzen des Gültigkeitsbereiches des Phononenbildes, so daß wohl auch andere Modelle wie Tunnel-Moden und korrelierte Auslenkungen in einer Ketten-Struktur ihre Berechtigung haben. Schließlich können gerade für $\vec{k} \rightarrow 0$, wo die stärkste Dämpfung gefunden wird, Kopplungen mit Relaxationen auftreten (s. II. 6c), die noch genauer untersucht werden müßten.

3. Zusammenstellung von Raman- und IR-spektroskopischen Ergebnissen an Perovskiten

Aus der Vielzahl der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Perovskiten sollen hier einige genannt werden. Vollständigere Literaturangaben finden sich in /308/ S. 342 bis 347, /295/ und /97/.

- a) LAST /190/ untersuchte die Absorptionsspektren einiger Niobate und Titanate. Der sehr breiten Banden wegen konnten nur zwei Schwingungen unterschieden werden: eine zwischen 365 und 475 cm^{-1} und eine zwischen 495 und 675 cm^{-1} . Der Vergleich von verschiedenen Niobaten und Tantalaten /279, 280/ ergab zusätzlich einige Aufspaltungen, die aber nicht näher untersucht wurden.

COUZI und HUONG /97/ untersuchten ABO_3 -Perovskite mit Lanthaniden als A-Atom und $\text{B} = \text{Al, Cr, Fe, Co}$. Sie konnten jeweils Gruppen von Absorptionsbanden den vier Schwingungsformen der idealen Perovskitstruktur zuordnen: $\nu_1 (\text{F}_{1\nu})$: 550 bis 675 cm^{-1} , $\nu_2 (\text{F}_{1\nu})$: 360 bis 580 cm^{-1} , $\nu_3 (\text{F}_{1\nu})$: 175 bis 225 cm^{-1} und $\nu_4 (\text{F}_{2\nu})$: 300 bis 380 cm^{-1} . Dabei bezeichnet ν_1 (s. Figur 7 in /97/) eine B-O-Valenzschwingung, ν_2 eine O-B-O-Deformationsschwingung, ν_3 eine Translationsschwingung des BO_6 -Oktaeders gegen die Kationen A und schließlich ν_4 die unpolare $\text{F}_{2\nu}$ -Deformationsschwingung.

- b) Für die kubischen bzw. tetragonalen Perovskite KTaO_3 und SrTiO_3 ergaben sich die Absorptionsbanden zu 180 , 310 und 625 cm^{-1} /280/ bzw. 395 und 610 cm^{-1} /190/. In einer genaueren Untersuchung von SrTiO_3 erhielt BARKER /21/ durch Vergleich mit theoretischen Reflexionskurven unter Berücksichtigung der Dämpfung alle drei polaren Phononenpaare für Zimmertemperatur: 86 und 173 cm^{-1} , 176 und 473 cm^{-1} , 544 und 804 cm^{-1} . Bei 85 K beträgt die unterste TO-Frequenz nur mehr 31 cm^{-1} . Die Frequenz der $\text{F}_{2\nu}$ -Mode wird aus Neutronenstreuexperimenten als 265 cm^{-1} übernommen.

Ramanstreuung an polaren Phononen ist in beiden Kristallen nicht möglich, da ihre Strukturen ein Symmetriezentrum enthalten. SCOTT u.a. /292/ gelang es jedoch, die Symmetrie durch ein gepulstes elektrisches Feld zu erniedrigen und Ramanstreuung an Polarithonen zu beobachten, die zu Phononen der Wellenzahlen 555 cm^{-1} , 172 cm^{-1} und 26 cm^{-1} (SrTiO_3) bzw. 556 cm^{-1} (KTaO_3) gehörten. BARBOSA u.a. /19/ untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Ramanstreuung 2. Ordnung in der kubischen Phase von SrTiO_3 . Diese soll weiter unten bei BaTiO_3 und KNbO_3 diskutiert werden. YACOBY und LINZ /344/ veröffentlichten einen umfangreichen Artikel über das Schwingungsspektrum von KTaO_3 . Sie untersuchten das Zweiphononenspektrum sowie an dotierten Kristallen (mit Ev , Li , Nb) die Phononenseitenbanden der Fluoreszenz und das störstelleninduzierte Ramanspektrum 1. Ordnung. Sie registrierten jeweils die Ableitung der Intensität der Fluoreszenz- bzw. Streustrahlung nach der Wellenlänge, was eine genaue Festlegung der Phononenfrequenzen ermöglichte. So konnten sie die Frequenzen für das Zentrum und den $[1\ 0\ 0]$ -Rand der 1. Brillouinzone ermitteln (s.a. /231, 232/).

PERRY und TORNBORG /245/ untersuchten das System $(\text{Na}, \text{K})\text{TaO}_3$ für verschiedene Na-Konzentrationen und Temperaturen von 30 bis 600 K. Sie konnten Ramanspektren 1. und 2. Ordnung registrieren und einige Phononen zuordnen. DAVIS /102/ registrierte am gleichen System die soft-modes zwischen 7 K und Zimmertemperatur, in der kubischen Phase auch bei Anlegen eines gepulsten Feldes.

- c) PbTiO_3 ist in der paraelektrischen kubischen und in der ferroelektrischen tetragonalen Phase ($T_c = 760\text{ K}$) isomorph zu BaTiO_3 und KNbO_3 in den entsprechenden Phasen. Jedoch scheinen die Phononen, besonders die ferroelektrische Mode, in PbTiO_3 weniger stark gedämpft zu sein. In /245/ wurde die Temperaturabhängig-

keit der meisten Phononenfrequenzen in der tetragonalen Phase mit Ramanstreuung und IR-Reflexion gemessen. In /322/ sind diese Ergebnisse ausführlicher wiedergegeben. Die meisten Raman-Untersuchungen an PbTiO_3 wurden jedoch von BURNS und B.A. SCOTT durchgeführt /54, 55, 56, 57, 60, 62/. Durch Untersuchungen von Einkristallen /54, 60/ und Kristallpulver /55, 57/ konnten alle Schwingungsfrequenzen in der tetragonalen Phase und ihre Temperaturabhängigkeit bestimmt werden. Bemerkenswert ist, daß alle Moden streng den Polarisationsauswahlregeln gehorchen und daß sie, wie theoretisch gefordert, plötzlich beim Übergang in die kubische Phase verschwinden. Eine Aufspaltung der F_{2v} -Mode in $E(\text{LO}) + E(\text{TO}) + B_1$ konnte nicht beobachtet werden (Aufspaltung $< 2 \text{ cm}^{-1}$), ebenso konnte bei 445 cm^{-1} kein Frequenzunterschied zwischen einem A_1 -LO und einem E-LO festgestellt werden, so daß 12 verschiedene Frequenzen gemessen wurden. Den größten Beitrag zur statischen DK liefert jeweils das unterste A_1 - bzw. E-Phononenpaar, im Gegensatz zu BaTiO_3 (s.u.). Für die soft mode (E-TO) ergab sich knapp unterhalb T_C eine harmonische Frequenz von 54 cm^{-1} und eine Dämpfungskonstante γ von 27 cm^{-1} . Dem Temperaturverlauf nach scheint γ für $T \rightarrow T_C$ zu divergieren, was SILVERMAN /305/ theoretisch zu erklären versucht. Die Linienform entspricht genau dem Frequenzprofil eines gedämpften harmonischen Oszillators mit konstantem γ .

Mit Hilfe der Ramanstreuung an Kristallpulvern konnten auch die Systeme $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ /55/ und $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ /56, 62/ untersucht werden; letzteres soll weiter unten bei BaTiO_3 besprochen werden.

- d) Der auch mit Hilfe der Ramanspektroskopie am besten untersuchte Perovskitkristall ist BaTiO_3 /36, 155, 244, 240, 251, 110, 278, 111, 283, 64, 252, 56, 118, 120, 194, 192, 241, 121, 19, 67, 230, 274, 59, 269, 68, 140, 141, 62, 317/. Als Beispiele für IR-Untersuchungen seien nur /190, 21, 307/ genannt. Daß sich

die Ergebnisse in vielem widersprechen und auch heute einige Punkte noch nicht völlig geklärt scheinen, hat mehrere Ursachen. Zunächst waren die experimentellen Voraussetzungen schlecht: kleine, mehrdomänige, gefärbte Kristallproben /36, 155, 244, 240/ und Quecksilberlampen als Erregerlichtquelle /36, 155, 244/. Als später eindomänige Kristalle und Laser zur Verfügung standen, überschätzte man manchmal die Aussagekraft der Spektren, besonders in der Nähe der Erregerlinie /251, 278/. Auch die theoretischen Grundlagen waren manchen Autoren nur unzureichend bekannt: Faktorgruppenanalyse /36/, LO-TO-Aufspaltung /36, 155/, Richtungsdispersion /244/ und Richtungsunabhängigkeit der ordentlichen Schwingungsfrequenzen /111/. Schließlich treten besondere Schwierigkeiten hinzu: die Dämpfung der ferroelektrischen Mode, die anharmonische Kopplung von Schwingungen, das Nebeneinander von breiten Strukturen im Spektrum, die von Ramanstreuung 1. Ordnung an Phononen aus dem Zentrum der 1. Brillouinzone herrühren, und von solchen, die anderen Ursprung haben.

Eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse für die tetragonale und die kubische Phase (für die orthorhombische und trigonale Phase liegen nur unpolarisierte Übersichtsspektren /244/ vor) ergibt: Die Lage aller Phononen ist ungefähr bekannt, jedoch treten zwischen den einzelnen Angaben Unterschiede bis zu 15 cm^{-1} auf. Auch ist die Reihenfolge der vier Moden bei etwa 180 cm^{-1} unklar (s.a. Tabelle 1 in /215/). Die ferroelektrische Mode ist schon bei Zimmertemperatur 'overdamped': $\nu_0 = 34 \text{ bis } 38 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma = 80 \text{ bis } 120 \text{ cm}^{-1}$ /317, 303, 21, 110, 118, 307/ und die Dämpfung scheint für höhere Temperaturen noch zuzunehmen, wenn sich auch die Linienform wenig ändert. Die Bestimmung von ν und γ aus dem Linienprofil durch Vergleich mit theoretischen Profilen eines gedämpften

harmonischen Oszillators ist nur mit großen Fehlergrenzen möglich /62/. Die Änderung der Intensität mit der Temperatur wird sehr unterschiedlich angegeben /111, 62/. Zwischen soft-mode und akustischem Zweig besteht eine piezoelektrische Kopplung, deren Auswirkungen auch mit Lichtstreuung beobachtbar sind /118, 241, 194/. Im Polaritonenbereich nimmt die Dämpfung ab (überwiegender elektromagnetischer Anteil), so daß für $k = 2000$ bis 4000 cm^{-1} getrennte Stokes- und Antistokes-Linien beobachtet werden konnten /192, 230, 317/, während für etwas größere Wellenvektoren ($k = 5400 \text{ cm}^{-1}$) die Dämpfung noch zu stark war (/140, 141/, die dort angegebenen k -Werte müssen mit 2π multipliziert werden!). Im System $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ist nur für $x > 0,9$ die soft-mode 'overdamped' bei Zimmertemperatur /56, 62/, für höhere Temperaturen ist auch hier die Dämpfung stärker. Die starke Dämpfung hängt nach der Theorie von SILVERMAN /305/ ursächlich mit der niedrigen Frequenz zusammen. Die unpolare B_1 -Mode ist wie in PbTiO_3 mit den E-TO- und E-LO-Schwingungen bei 305 cm^{-1} energetisch entartet.

Bei den totalsymmetrischen Phononen wurde die Zuordnung der breiten Strukturen bei 270 und 520 cm^{-1} als Einphononenprozesse erst durch die LO- und Polaritonenpektren /64, 252/ definitiv bestätigt, obwohl schon vorher durch die Richtungsdispersion zumindest beim 270 cm^{-1} -Phonon die Zuordnung gesichert gewesen wäre /251/. Die Diskussion um den Einphononen- oder Mehrphononencharakter wurde eingeleitet durch die Beobachtung von PARSONS und RIMAI /240/, daß die beiden Strukturen auch in der kubischen Phase ungeschwächt zu beobachten seien. In der Folgezeit wurden über die Intensität in der Hochtemperaturphase völlig widersprüchliche Angaben veröffentlicht /19, 120, 121, 269/. Am besten begründet scheint die Behauptung von BURNS /62/ zu sein, daß die beiden Einphononenprozesse ab-

rupt am Phasenübergangspunkt verschwinden, daß aber bei etwa denselben Frequenzen schwächere breite Strukturen anderen Ursprungs vorhanden sind. Diese sind im System $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ nur für $x \approx 1$ beobachtbar. Sie sind auch in den LO-Spektren und bei Polaritonenstreuung als lagekonstante Linien deutlich zu sehen /64, 252, 68/. Die Interpretation in /68/ als TO's, die vom reflektierten Laserstrahl erregt werden, scheint jedoch höchstens zum Teil zuzutreffen. Die anderen Interpretationen als Zweiphononenprozeß (TA + LA) oder Einphononenzustandsdichte, die durch Störung der Gitterperiodizität in Ramanstreuung beobachtbar wird, sind jedoch auch nicht gesichert.

Die Dispersionskurven der drei Polaritonenzweige wurden von BURSTEIN u.a. /64, 252/ gemessen, jedoch nicht mit theoretischen Kurven verglichen (entgegen der späteren Behauptung in /225/!). Führt man den Vergleich mit den von MERTEN /215/ berechneten Kurven anhand der Abbildungen durch, so zeigen sich nur kleine Abweichungen der theoretischen Kurven zu niedrigeren Frequenzen, was durch die anderen Eingangswerte zu erklären ist (in /64, 252/ müssen die k -Werte noch mit 2π multipliziert werden!). Auch für die 45° -Phononen ist die Übereinstimmung von gemessenen /251/ und berechneten /213/ Frequenzen trotz anderer Eingangswerte gut. Die mit Hilfe der LST-Relation ermittelte DK ε_3^0 ist jedoch wesentlich niedriger als die direkt gemessene, und diese Diskrepanz vergrößert sich für $T \rightarrow T_C$ /59/.

Zwischen den A_1 -Phononen bei 185 und 270 cm^{-1} zeigt sich Resonanzinterferenz /283/ (dort aber wegen der falschen Zuordnung anders interpretiert), die sich auch im gesamten Polaritonenbereich auswirkt /64, 252, 67, 68/. Sie wurde mit verschiedenen Formalismen theoretisch behandelt /30, 67, 68, 288/ (s.a. II. 6b).

Beobachtet man die A_1 -Phononen und -Polaritonen mit xx-Polarisation anstatt zz, so zeigt sich ein starker Untergrund, der zur Erregerlinie hin ansteigt, und die Phononenlinien zeigen Interferenzprofile /68/.

- e) KNbO_3 und KTN wurden bisher noch nicht so intensiv untersucht wie BaTiO_3 . Die ersten infrarotspektroskopischen Arbeiten /190, 279, 280/ ergaben nur breite Banden ohne Zuordnung. Die ersten Ergebnisse mit Hilfe der Ramanspektroskopie wurden von PERRY und TORNBERG /245/ vorgelegt. Sie untersuchten eine vielkörnige Kristallprobe von KNbO_3 in allen vier Phasen. In der trigonalen Phase sind die Ramanlinien schmal, bei höheren Temperaturen in den anderen Phasen werden die Linien immer breiter; insgesamt zeigen die Frequenzen aber kaum Abhängigkeit von der Temperatur. In der orthorhombischen Phase werden zugeordnet zwei Linien bei 604 cm^{-1} und 530 cm^{-1} als TO's verschiedener Symmetrie, die von einer kubischen F_{1u} -Mode stammen, sowie die Linie bei 838 cm^{-1} als die zugehörige longitudinale Schwingung. Die Linie bei 298 cm^{-1} soll der kubischen F_{2u} -Mode entsprechen. In der Flanke der Erregerlinie wird eine 'overdamped soft mode' vermutet.

Der Mischkristall $\text{KTa}_{0.64}\text{Nb}_{0.36}\text{O}_3$ wurde von MANLIEF und FAN /203/ in der tetragonalen und kubischen (Ramanstreuung 2. Ordnung und E-Feld-induzierte Streuung 1. Ordnung) Phase untersucht. Die Ramanlinien sind zum Teil sehr schmal, teils aber auch stark gedämpft. TO und LO konnten experimentell nicht eindeutig getrennt werden. Die Zuordnung wird erschwert durch das Erscheinen von Linien in Geometrien, in denen keine Streuung 1. Ordnung erwartet wird - wie in BaTiO_3 /111/ erscheint z.B. das höchstfrequente LO auch in 'verbotenen' Geometrien -, durch intensiven Untergrund bei Spurstreuung, durch Kopplung von Phononen, durch die anscheinende Entartung von A_1 - und E-Phononen sowie durch das Fortbestehen einiger Linien in der kubischen Phase. In der Diskussion werden als Gründe

die Aufhebung der Inversions- und Translationssymmetrie und das Auftreten von lokalisierten Schwingungen angeführt. Die breitere Erregerlinienflanke wird als 'overdamped soft mode' gedeutet. Das gesamte Spektrum entspricht weitgehend dem von KTaO_3 .

Das Auftreten von zwei breiten Banden in der kubischen Phase /121/ entspricht genau der Situation bei BaTiO_3 und wurde dort diskutiert. Im Gegensatz zu /121/ fanden QUY DAO u.a. /274/ in der kubischen Phase nur ein Spektrum von sehr geringer Intensität. Es konnten aus den Raman- und IR-Spektren einer polykristallinen Probe in der orthorhombischen Phase jeweils neun Schwingungsfrequenzen entnommen werden. Die Messungen von YACOBY und LINZ /344/ an KTN erlaubten dagegen nur Aussagen über KTaO_3 (s.o.). Die neueren Untersuchungen an KNbO_3 /270, 271, 126, 127, 48, 273, 122, 247, 123, 49/ sollen im direkten Vergleich mit den eigenen Messungen (Kap. V., VI.) besprochen werden.

Eine Zusammenstellung der Phononenfrequenzen einiger Perovskite ist in Tabelle 18 enthalten (s. VI.).

4. Phononen- und Polaritonenuntersuchungen an orthorhombischen Kristallen

Den vielen eingehenden Untersuchungen von kubischen und einachsigen Materialien steht eine relativ kleine Zahl von Experimenten an orthorhombischen Kristallen gegenüber. Dabei bieten allerdings Substanzen der Symmetrie $\text{mm} = \mathcal{D}_{2h}$ keine neuen Schwierigkeiten für die Ramanstreuung (s. z.B. /71, 154, 227, 228/, da die ramanaktiven Phononen unpolar sind und daher keine Polaritonen- und Richtungsdispersionseffekte zeigen. Auch Messungen an polykristallinen Proben oder mit unpolarisiertem Licht (z.B. /175/) können die Besonderheiten der orthorhombischen Kristalle in der Regel nicht aufzeigen. An einigen typischen Beispielen soll hier der bisherige Stand der

Ramanspektroskopie an orthorhombischen Kristallen erläutert werden, wobei der Schwerpunkt bei Polaritonen- und Richtungsdispersionsmessungen liegt.

- a) Beim Moleküllkristall Benzophenon ($C_6H_5-CO-C_6H_5$), der die Raumgruppe $\mathcal{D}_2^4$ ($= P2_12_12_1$) hat, konnten durch Raman- und Infrarotspektren für die Hauptrichtungen die 21 äußeren /276/ und viele innere Schwingungen /16, 209/ zugeordnet werden. Bei Gadoliniummolybdat ($= Gd_2(MoO_4)_3$) dagegen wurde nur die Phasenumwandlung näher untersucht /117, 298/, die Phononen - zu erwarten sind $50A_1 + 51A_2 + 50B_1 + 50B_2$ - konnten nicht zugeordnet werden. Auch in SbSJ wurde hauptsächlich der Phasenübergang untersucht /246, 137, 18, 4, 315, 17, 310, 3, 128/, jedoch wurden durch Kramers-Kronig-Analyse von Reflexionsspektren die 15 Phononenpaare ermittelt, die nach einer vereinfachten Struktur $\mathcal{C}_2^2 = P2_1$ erlaubt sind /249/. Aus Ramanspektren konnten immer nur transversale Moden entnommen werden /70, 18, 4, 3, 128/. Für die exakte Struktur $\mathcal{C}_{2v}^9 = Pna2_1$ würde die Faktorgruppenanalyse 33 optische Phononen ergeben: $8A_1 + 9A_2 + 8B_1 + 8B_2$.
- b) Durch Rechtwinkelstreuung an zylinderförmigen Kristallproben bei Temperaturen von 300 K und 1.9 K wurde für $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ (= Epsomit) die Richtungsdispersion der Phononen zwischen 1050 und 1180 cm^{-1} in allen drei Hauptebenen untersucht /132/. Die Raumgruppe ist $\mathcal{D}_2^4 = P2_12_12_1$. In den untersuchten Bereich fallen drei unpolare Phononen der Rasse A sowie jeweils drei Phononenpaare der polaren Rassen B_1 , B_2 und B_3 . Die Meßwerte wurden mit theoretischen Kurven verglichen, wobei die niederfrequenten Phononen nur pauschal durch ein effektives ϵ^∞ berücksichtigt werden konnten. Die Übereinstimmung ist, besonders bei 1.9 K, wo die Linien schärfer sind, sehr gut. Auch die Intensitäten wurden gemessen und mit der Theorie verglichen /133/, der größte Teil der Intensitätsänderungen ist dabei durch geometrische Faktoren bedingt.

Sehr genaue und vollständige Richtungsdispersionsmessungen wurden am BaZnF_4 durchgeführt /268/. Nur bei vier der 54 Richtungsdispersionszweige, die sich aus den $11A_1 + 11B_2 + 5B_1 (+ 6A_2)$ -Phononen in der Raumgruppe $\varphi_{2v}^{12} = A2_1$ a m ergeben, konnten keine Werte für Zwischenrichtungen ermittelt werden. Alle Phononen wurden zugeordnet; die gemessenen Kurven stimmen mit den theoretischen sehr gut überein.

NaNO_2 wird wegen seiner einfachen Struktur und den interessanten Phänomenen beim Phasenübergang (s. z.B. /138, 7, 8, 9/) viel untersucht. Seine Raumgruppe ist $\varphi_{2v}^{20} = I m 2 m$, die Faktorgruppenanalyse ergibt neun Phononen $= 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$. In /24/ werden die 8 IR-aktiven TO's zugeordnet und die früheren Ergebnisse verglichen. Untersuchungen der Richtungsdispersion waren zunächst experimentell falsch /324/ oder wurden mit unbrauchbaren theoretischen Vorstellungen interpretiert /12/. (Die allgemeine Theorie war schon drei Jahre vorher bekannt /212/). Die vollständigen theoretischen Richtungsdispersionskurven wurden in guter gegenseitiger Übereinstimmung bereits viermal veröffentlicht /287, 6, 138, 38/. Der Vergleich mit experimentellen Daten geschah in /287/ für einige Zweige mit 45° -Phononen aus Infrarotspektren, in /6/ mit 45° -Phononen aus den Ramanspektren von /12/, wobei aber die theoretischen Kurven einige Abweichungen zeigen, da die LO-Frequenzen aus den Modenstärken errechnet werden mußten. In /138/ konnte nur für die xy-Ebene der Vergleich mit gemessenen Frequenzen durchgeführt werden, dort aber vollständig. Es wurden jedoch die longitudinalen B_1 - und B_2 -Frequenzen angepaßt, da sie nicht direkt gemessen werden konnten. Dieser Teil war auch schon früher veröffentlicht worden /139/.

Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment in allen drei Hauptebenen geschah erst in /38/ und erbrachte gute Übereinstimmung; allerdings liegen für

9 Zweige experimentelle Daten nur für Phononenwellenvektoren in Hauptrichtungen und 45° -Richtung vor.

- c) Polaritonenmessungen lagen bisher für 4 orthorhombische Kristalle vor. Für den organischen Kristall m-Dinitrobenzol, der die Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$ besitzt, wurde ein mit der photographischen Methode aufgenommenes Spektrum veröffentlicht /28/, das Polaritonen im Bereich von 500 bis 3500 cm^{-1} zeigt. Die Streugeometrie war $x(z y + (z z + \Delta x)) x + \Delta z$, d.h. das Streulicht wurde nicht analysiert. Quantitative Aussagen oder nähere Diskussionen erfolgten nicht.

Ebenfalls mit der photographischen Methode wurde das Monohydrat von Lithiumformiat ($\text{LiCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) untersucht /186/. Die Raumgruppe ist $\mathcal{C}_{2v}^9 = \text{Pna}2_1$. Hier wurden die A_1 - und B_2 -Polaritonen zwischen 700 und 4500 cm^{-1} quantitativ ausgewertet. Theoretische Kurven wurden aus den Ergebnissen von IR-Experimenten berechnet. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Der zur Frequenzverdopplung technisch genutzte Kristall Banana = Bariumnatriumniobat ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) ist bei Zimmertemperatur orthorhombisch (Raumgruppe $\mathcal{C}_{2v}^{11} = \text{Cmm}2$), auch wenn er oft als pseudotetragonal behandelt wird (so in /53, 58, 61/). Neben anderen Ramanmessungen /53, 282, 35/ wurden auch Experimente an den A_1 -Polaritonen durchgeführt, und zwar 1972 unabhängig voneinander von BURNS /58, 61/ und von MAVRIN und STERIN /208/. In /208/ werden nur Spektrenserien der zwei stärksten Polaritonen gezeigt, während BURNS seine Messungen auswertete und durch Anpassen von theoretischen Kurven die Lage von 12 Phononenpaaren bestimmte. Die vielen übrigen noch zu erwartenden A_1 -Phononen liegen zu dicht, als daß man Polaritonenverschiebungen beobachten könnte. (Die k-Werte in /58, 61/ müssen mit 2π multipliziert werden.)

In $\alpha\text{-HJO}_3$ (Raumgruppe = $\mathcal{D}_2^4 = \text{P}2_12_12_1$) wurden schon 1970 die meisten Frequenzen zugeordnet und 4

Richtungsdispersionszweige in der yz-Ebene in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie gemessen /96/. Die vollständige Zuordnung mit ausführlicher Diskussion der einzelnen Schwingungen und ausgedehntere Richtungsdispersionsmessungen, nämlich 6 Zweige zwischen 700 und 850 cm^{-1} , wurden von KRAUZMAN u.a. /178/ angegeben. Polaritonen wurden mit der photographischen Methode registriert, und zwar zunächst ein oberer photonenähnlicher Zweig /113/, später der ganze Spektralbereich /172, 167/, aber jeweils ohne Auswertung oder genauere Diskussion. Nur je eine Fermiresonanz wurde im Polaritonen- und Phononenbereich näher untersucht /168, 166/, aber auch nicht quantitativ.

Insgesamt scheint die Richtungsdispersion in den Hauptebenen der orthorhombischen Kristalle experimentell schon gut gesichert zu sein, dagegen lagen für p-Polaritonen keine Ergebnisse vor und für s-Polaritonen begann die quantitative Auswertung, abgesehen von den mit der vorliegenden Arbeit zusammenhängenden Untersuchungen, erst 1975 /186/.

5. Eigenschaften von Kaliumniobat

Kaliumniobat wird aus der Schmelze von K_2CO_3 und Nb_2O_5 gezogen, wobei zur Erniedrigung der Schmelztemperatur - als 'Lösungsmittel' (flux) - K_2CO_3 im Überschuß vorhanden ist (52 bis 55 Mol %) /222, 153, 333, 334, 124/. Der Kristallkeim sitzt an einem rotierenden, evtl. luftgekühlten Halter (Kyropoulos-Methode). Die Schmelze wird langsam (ca. $1/2$ bis 3°C/h) abgekühlt. Die Ziehgeschwindigkeit ist extrem niedrig: 0.3 bis 1 mm/h . Die so erhaltenen Kristalle von einigen Zentimetern Länge werden langsam (3 bis 10°C/h) auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dennoch lassen sich Sprünge nicht ganz vermeiden. Bei geeignetem Molverhältnis der Ausgangssubstanzen sind die Kristalle farblos. Sie sind jedoch in viele kleine Domänen aufgeteilt, deren Strukturen und Wände entsprechend

den 12 möglichen Richtungen der Spontanpolarisation vielfältig sind. Sie werden unter dem Polarisationsmikroskop untersucht, die 180° -Domänen dagegen mit einer Ätztechnik, da das negative Dipolende von $\text{KHF}_2 + \text{HNO}_3$ viel schneller angegriffen wird als das positive /334, 182, 104, 105, 263/ (s.a. /106, 107, 109/).

Zur Präparation von eindomänigen Proben werden die Kristalle unter Berücksichtigung der ermittelten Domänenstruktur geschnitten. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes von 1 bis 10 kV/cm bei 200°C , wo das Koerzitivfeld geringer ist, für einige Stunden in Richtung der überwiegenden Polarisation können die Proben vollständig polarisiert werden. Sie werden nochmals genau auf das Vorhandensein von Domänen überprüft und dann poliert. Die fertigen Kristallproben, Quader mit Kantenlängen von 2 bis 12 mm, sind strukturell einwandfrei (Mosaikstruktur, keine Kleinwinkelkorngrenzen) und optisch homogen.

KNO_3 ist von 0.4 bis $5.5 \mu\text{m}$ transparent /124/. Die hier verwendeten Kristalle waren unterhalb von 390 nm völlig undurchsichtig, oberhalb von 430 nm ist dagegen die Absorption vernachlässigbar gering. Die Temperaturabhängigkeit der Bandkante wurde mit unpolarisierter /160/ und polarisierter /337/ UV-Strahlung gemessen. In Abhängigkeit von der Lichtenergie ändert sich der Absorptionskoeffizient exponentiell (Urbach-Regel /333, 337/. Mittels Reflexion von Vakuum-Ultraviolett-Strahlung mit Energien von 3 bis 13 eV an gewachsenen Kristallflächen wurde die Absorptionsbande näher untersucht /336, 337/. Die optischen Konstanten wurden durch Kramers-Kronig-Transformation ermittelt. Die Absorptionsbande entsteht durch Übergang der 2p-Valenzelektronen der Sauerstoffionen ins d-Leitungsband, das in d_ξ und d_ν aufgespalten ist /112/. Daher ergeben sich zwei Reflexionsmaxima bei 5 eV und 9 eV /336, 337/.

Die Hauptbrechungsindizes, ihre Dispersion und Temperaturabhängigkeit wurden von WIESENDANGER /333/ gemessen. Die Dispersion läßt sich mit einer Sellmeier-Einoszillator-Gleichung beschreiben, besser noch, wegen der Aufspaltung des untersten Leitungsbandes, mit einer Zweioszillator-Gleichung /333/. Die hier verwendeten verbesserten Parameterwerte /335/ für die Zweioszillator-Gleichung (80) sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Polarisation	s_1	$E_1^2 [\text{eV}^2]$	s_2	$E_2^2 [\text{eV}^2]$
x	16.315145	20.695158	181.40919	59.97386
y	15.718466	18.636425	159.7885	51.331442
z	12.177298	20.830819	191.71243	68.005284

Tabelle 12: 2-Oszillator-Sellmeier-Parameter

Die daraus erhaltenen Werte stimmen mit den Meßwerten von UEMATSU /328/ überein. In /328/ wurden auch die ungenauen und falschen Angaben von /325/ korrigiert.

Nach Messungen von OSTROWSKY u.a. /237/ ändert sich auch in KNbO_3 die Doppelbrechung durch intensive Laserbestrahlung. Die Ergebnisse lassen sich leider nicht quantitativ auf andere Laserfrequenzen (in /237/ wurden $4880 \text{ \AA}$ verwendet) und Intensitäten übertragen. Es sind jedoch Änderungen in der Größenordnung von 10^{-3} zu vermuten.

KURTZ /184, 185/ fand 1968 bei der Untersuchung vieler Substanzen, daß KNbO_3 in der Ausbeute an frequenzverdoppelter Strahlung nur von PbTiO_3 übertroffen wurde. In der Folgezeit wurde die Frequenzverdopplung als Prüfung der optischen Qualität von eindomänigen KNbO_3 -Kristallen angewendet /124, 125/, aber auch die Größe der Frequenzverdopplungskoeffizienten $d_{\sigma\alpha}$ (Komponenten des SHG-Tensors, s.a. III. A 1. und V. 4.) gemessen /327, 328/. Die Koeffizienten, die zur Erzeugung von phasenangepaßter Frequenzverdopplung geeignet sind, sind unge-

fähr gleich groß wie die entsprechenden in $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ /325, 326/.

Die freie statische DK wurde in /325, 337, 125/ gemessen (s.a. /181, 108/). ϵ_x zeigt bei Annäherung an die tetragonale Phase das Temperaturverhalten entsprechend dem CURIE-WEISS'schen Gesetz, Gleichung (82), während

ϵ_y in der Nähe der Umwandlung in die trigonale Phase davon abweicht /337/. Die für den Vergleich mit der LST-Relation wichtige 'geklemmte' DK wurde von WIESENDANGER /337/ im Bereich zwischen 100 und 300 MHz gemessen:

$$\epsilon_x = 37 \pm 2, \quad \epsilon_y = 780 \pm 50, \quad \epsilon_z = 24 \pm 2.$$

Andere Eigenschaften von KNbO_3 (Oberflächenladung, mechanische Deformation, elastische, elektrooptische und piezoelektrische Koeffizienten) wurden in /161, 262, 337, 134/ mitgeteilt. Einige Daten sind auch schon in /189/ zusammengestellt.

Die hier verwendeten Kristallproben wurden im Laboratorium für Festkörperphysik der ETH Zürich gezogen und präpariert, wofür ich Herrn W. Huber, Herrn M. Zazzeri und vor allem Herrn E. Wiesendanger herzlich danke. Zwei Proben waren nach den orthorhombischen, zwei nach den pseudokubischen Achsen geschnitten. Die Abmessungen waren in x- und z-Richtung 4 bis 12 mm, in y-Richtung 2 bis 5 mm. Rückstreuung war in den Hauptrichtungen und in x+z-Richtung möglich, Vorwärtsstreuung dagegen nicht in x-Richtung. Bei Rechtwinkelstreuung konnte der Phononenwellenvektor in Richtung der Flächendiagonalen und in x- und z-Richtung orientiert werden, nicht aber in y-Richtung. Auch die Beobachtung der B_1^1 - und B_2^1 -Phononen in Rechtwinkelstreuung war nicht möglich (s. III. A 3.).

Die Kristalle sind wasserlöslich und können mit den üblichen Lösungsmitteln (Aceton, Methanol) gereinigt werden. Sie sind sehr empfindlich gegen Temperaturschocks und Verkratzen der Oberfläche, da sich dabei sofort Domänen bilden.

V. DISKUSSION DER MEßERGEBNISSE FÜR DEN PHONONENBEREICH

1. Phononen reiner Symmetrien

Wie in Abschnitt III. A 3. diskutiert, haben in KNbO_3 die longitudinalen Phononen für Wellenvektoren in Richtung der Hauptachsen und die transversalen s-Phononen für Wellenvektoren in den Hauptebenen reine Symmetrien. Für die unpolare A_2 -Schwingung ist die Richtung des Wellenvektors ohne Einfluß auf die Wellenzahl.

- a) Die A_1^t -Phononen lassen sich mit allen 3 Tensorkomponenten der Diagonalstreuung für Wellenvektoren in der xy-Ebene beobachten (s. Tabelle 1 und Abbildung 6). 4 typische Spektren sind in Abbildung 12 wiedergegeben (s.a. /342/).

Am leichtesten zu interpretieren ist das zz-Spektrum: Die 4 Linien bei 193, 282, 297 und 607 cm^{-1} entsprechen den 4 gruppentheoretisch errechneten A_1^t -Phononen. Die in /270, 271, 126/ veröffentlichten Spektren sind dem hier gezeigten völlig äquivalent. (Die Achsenbezeichnungen x, y, z in /270, 271/ entsprechen z, x, y in unserer Notation), nur ist in /270/ die Skala um 20 cm^{-1} verrutscht, was inzwischen korrigiert wurde /272/ (s.a. /342/). Rückstreuungsspektren in x- und y-Richtung sind dem in Abbildung¹² gezeigten Rechtwinkelspektrum gleichwertig.

Beim Vergleich mit den entsprechenden, bis auf das Fehlen einer vierten Linie, die dem 297 cm^{-1} -Phonon analog ist, sehr ähnlichen Spektren von BaTiO_3 /64, 252, 68, 288/ fällt die dort größere Linienbreite und stärkere Kopplung auf, was sich in der Linienform des niederfrequenten Phonons (Interferenz) und einem ansteigenden Untergrund zwischen den beiden anderen Phononen äußert. In KNbO_3 dagegen ist die Linie bei 193 cm^{-1} nur etwas unsymmetrisch und der Untergrund zwischen den beiden Phononen bei 297 und 607 cm^{-1} ist fast völlig flach. Daher sind bei Berechnun-

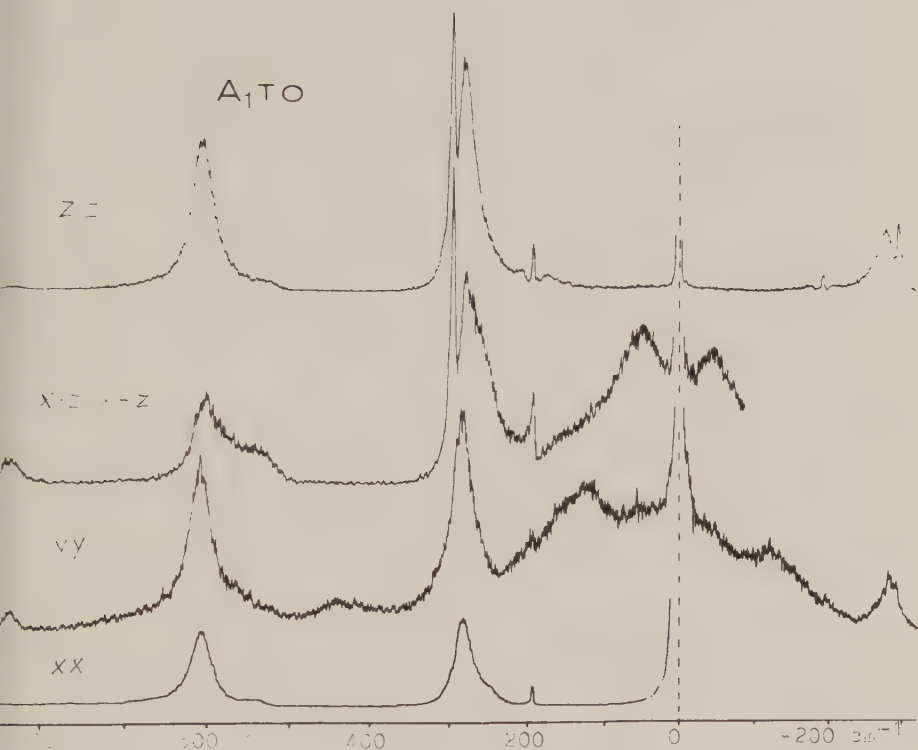


Abbildung 12: Spektren der A_1^t -Phononen. Die Streugeometrien sind (von oben nach unten): $y(zz)x$, $-x-z(x-z \ x+z)x-z$, $\Delta z+x(yy)\bar{x}+\Delta z$, $\Delta x+y(x+\Delta \bar{y} \ x+\Delta y)\bar{y}+\Delta x$.

gen der Kopplung keine so drastischen Änderung^{en} der 'entkoppelten' Resonanzfrequenzen gegenüber den Frequenzen der Linienmaxima zu erwarten, wie sie für $BaTiO_3$ berichtet wurden /68, 288/.

Das xx -Spektrum ist sehr ähnlich dem zz -Spektrum, nur fehlt die scharfe Linie bei 297 cm^{-1} . Die Intensität ist geringer als bei zz -Polarisation (s. 4.), das

gute Signal-Rausch-Verhältnis in Abbildung 12 ist durch Registrierung mit wesentlich größerer Streulichtdivergenz bedingt. Die beiden anderen Spektren in Abbildung 12 sind weniger übersichtlich. Gemeinsam ist ihnen, daß die Polarisationsrichtungen von Erreger- und Streulicht parallel zu pseudokubischen Achsen sind. Obwohl die Polarisationsvektoren bei der Kombination (x-z x+z) senkrecht aufeinander stehen, ist nur die Streuung an transversalen A_1 -Phononen erlaubt und zwar nach den Tensorelementen $\frac{1}{4}(a-c)^2$ (mit den Bezeichnungen von Tabelle 1). Die 4 A_1^t -Linien sind auch eindeutig zu sehen. Im yy-Spektrum dagegen fehlt wie im xx-Spektrum die Linie bei 297 cm^{-1} völlig. Die Linie bei 193 cm^{-1} verschwindet fast im Untergrund; bei langsamerer Registrierung zeigt sich eine sehr unsymmetrische Linienform. Die Spitze ist um 2 cm^{-1} bis 195 cm^{-1} verschoben, die Halbwertsbreite ist fast dreimal so groß wie bei zz-Polarisation (s. Tabelle 13). Außer diesen Linien sind in den beiden Spektren aber einige andere Strukturen vorhanden. Die in beiden Spektren sichtbare Linie bei 830 cm^{-1} entspricht der Position der obersten longitudinalen Phononen in den 3 polaren Rassen (s.u.). Ihr relativ deutliches Auftreten in verbotenen Streugeometrien ist wie in BaTiO_3 /111/ und KTN /203/ unerwartet. Die Struktur bei 530 cm^{-1} ist auch in den xx- und zz-Spektren - dort aber schwächer - zu sehen. Sie könnte vom B_1 -TO bei 535 cm^{-1} (s.u.) herrühren, das ins A_1 -Spektrum 'durchschlägt'. Die breite Struktur von 400 bis 470 cm^{-1} im yy-Spektrum kann schwerlich mit Phononen aus dem Zentrum der Brillouinzone erklärt werden, da bei diesen Frequenzen nur schwache longitudinale Phononen liegen. Im (x-z x+z)-Spektrum ist die starke Linie bei 282 cm^{-1} unsymmetrisch zu kleinen Wellenzahlen hin verbreitert, die Halbwertsbreite ist mit 44 cm^{-1} fast doppelt so groß wie in den anderen Spektren. Die breite Linie bei etwa 50 cm^{-1} ist die stärkste Linie des B_2 -Spektrums, die ihrer großen Intensität wegen in vie-

Zu- ordnung	ν [cm ⁻¹]	γ [cm ⁻¹]	s_j	Bemerkungen
A ₂	282.5 $\pm$ 1	5 $\pm$ 1	0	
A ₁ ^t (z)	193.3 $\pm$ 0.5	2.3 $\pm$ 0.5	0.2	für yy-Polarisation: $\nu = 195 \pm 1.5$, $\gamma = 6.5$
A ₁ ^l	194.0 $\pm$ 0.5	1.8 $\pm$ 0.5		für yy- u. x+z: $\nu = 196 \pm 2$, $\gamma = 8 \pm 3$
A ₁ ^t	283 $\pm$ 2	27 $\pm$ 2	11.1	für x+z, x+z: $\gamma = 44$
A ₁ ^l	295.4 $\pm$ 0.5	3.6 $\pm$ 0.8		
A ₁ ^t	297.2 $\pm$ 0.5	5.0 $\pm$ 0.5	1.3	
A ₁ ^l	432.9 $\pm$ 1.5	9 $\pm$ 1		für yy: $\nu = 436.6 \pm 1.5$, $\gamma = 25 \pm 5$
A ₁ ^t	607 $\pm$ 1.5	31 $\pm$ 4	2.5	
A ₁ ^l	833.4 $\pm$ 1.5	25 $\pm$ 1.5		
			$\frac{+\epsilon_{\infty}^3}{\epsilon_3} = 4.4$ $\epsilon_3 = 19.5$	
B ₁ ^t (x)	191.9 $\pm$ 0.6	2.0 $\pm$ 0.5	0.2	
B ₁ ^l	192.2 $\pm$ 0.5	1.3 $\pm$ 0.6		
B ₁ ^t	249 $\pm$ 1	26 $\pm$ 5	22.5	
B ₁ ^l	269			
B ₁ ^t	270		0.9	
B ₁ ^l	410			
B ₁ ^t	534.5 $\pm$ 1.5	22 $\pm$ 3	3.7	
B ₁ ^l	836.5 $\pm$ 1.5	24 $\pm$ 3		
			$\frac{+\epsilon_{\infty}^1}{\epsilon_1} = 4.8$ $\epsilon_1 = 32.1$	
B ₂ ^t (y)	50 $\pm$ 4	49 $\pm$ 5	862	
B ₂ ^l	188 $\pm$ 3			
B ₂ ^t	197 $\pm$ 3	6.3 $\pm$ 1.5	5.2	
B ₂ ^l	428			
B ₂ ^t	513.5 $\pm$ 2	24 $\pm$ 3	2.6	
B ₂ ^l	833 $\pm$ 6			
			$\frac{+\epsilon_{\infty}^2}{\epsilon_2} = 5.0$ $\epsilon_2 = 875$	

Tabelle 13: Wellenzahlen, Dämpfungskonstanten und Moden-
stärken der Phononen in KNbO₃

len Streugeometrien erscheint. Die Form der 193 cm^{-1} -Linie läßt allerdings eine Kopplung mit der Linie bei 50 cm^{-1} vermuten, die bei Phononen verschiedener Symmetrien nicht auftreten sollte. Die größten Interpretationsprobleme wirft jedoch die sehr breite Struktur im yy -Spektrum auf, die ihr Maximum bei 123 cm^{-1} hat. Denn sie kann nicht von einem A_1 -Phonon (aus dem Zentrum der Brillouinzone) herrühren, da die Polaritonen diese Frequenz ohne meßbare Resonanz überqueren (s. VI.) und da gruppentheoretisch kein fünftes Phonon erlaubt ist. Es liegt auch kein starkes Phonon anderer Symmetrie an dieser Stelle. Obwohl mit Neutronenstreuung speziell danach gesucht wurde, konnte kein Phonon mit ähnlicher Frequenz für kleine k -Werte gefunden werden /99/. QUITTET u.a., die diese Struktur in Spektren gemischter Symmetrie beobachteten ($A_1 + B_1$ in der Streugeometrie $x(yy)z$) /270, 271/, erklären sie als Einphononenzustandsdichte, die im Ramaneffekt beobachtbar wird, weil durch Störung der Symmetrie die Wellenvektor-Auswahlregel, Gleichung (69), nicht mehr gilt. Die Frequenz des untersten TO's am Rande der Brillouinzone (160 bis 170 cm^{-1} in der xz -Ebene /99/) würde mäßig gut zur beobachteten Linie passen, besser noch das TA in $[0\ 1\ 0]$ -Richtung mit 127 cm^{-1} . Da jedoch das statische Modell der Gitterverzerrung von COMES inzwischen widerlegt ist (s. IV. 2.), müßte erst theoretisch geprüft werden, ob die Anisotropie von akustischen Phononen und soft mode ausreicht, um eine derartige Verletzung der Wellenvektorerhaltung zu erklären. Andererseits scheint zumindest von der Frequenz her eine Deutung als Zweiphononen-Zustandsdichte nicht unmöglich. In BaTiO_3 , wo der Untergrund für xx -Streuung wesentlich stärker ist, als für zz -Streuung, sprechen CHAVES u.a. /68/ nur allgemein von 'Untergrund 2. Ordnung'.

Auch die 4 longitudinalen A_1 -Phononen können eindeutig zugeordnet werden. Es sind nur wenige Streu-

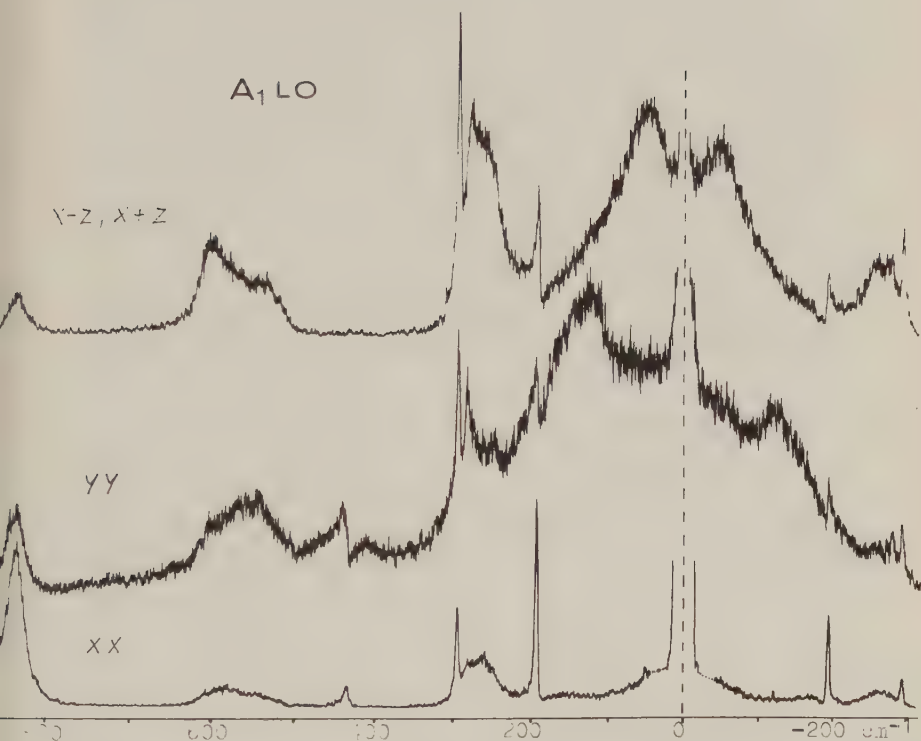


Abbildung 13: Spektren der A_1^1 -Phononen. Die Streugeometrien sind (von oben nach unten): $x+z$ ($x-z$ $x+z$) $x-z$, $\Delta y+z$ ($y+\Delta \bar{z}$ $y+\Delta z$) $\bar{z}+\Delta y$, $\Delta x+z$ ($x+\Delta \bar{z}$ $x+\Delta z$) $\bar{z}+\Delta x$. geometrien möglich, da die Richtung von $\vec{k}$ in z -Richtung fest ist; daher ist insbesondere reine zz -Streuung nicht möglich. Im xx -Spektrum (Abbildung 13) sind alle 4 Linien deutlich zu sehen (s.a. /342/, das A_1 -LO-Spektrum in Figur 1 von /342/ wurde mit xx -, nicht mit yy -Polarisation aufgenommen, s. die Anmerkung in /343/): die beiden scharfen Linien bei 194 und 295.4 cm^{-1} und die etwas breiteren bei 433 und 833 cm^{-1} . Die breiteren Strukturen um 270 und 600 cm^{-1} rühren vermutlich nicht nur von den starken A_1^t -Phononen her,

die ins LO-Spektrum durchschlagen, jedoch ist die Ursache auch der entsprechenden Linien in BaTiO_3 umstritten (s. IV. 3. d u. z.B. /62, 68/). Die Wellenzahldifferenz zwischen dem LO bei 295.4 und dem TO bei 297.2 cm^{-1} ist durch den Vergleich mit Neon-Spektrallinien gut meßbar, während die TO-LO-Aufspaltung von 0.7 cm^{-1} bei 193 cm^{-1} an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt. Das xx-Spektrum in /126/ ist sehr ähnlich unseren Spektren, jedoch steigt der Untergrund unterhalb von 300 cm^{-1} stark an.

Das yy- und x+z x-z-Spektrum ist in Abbildung 13 und in Abbildung 14 wiedergegeben. Das bessere Signal-

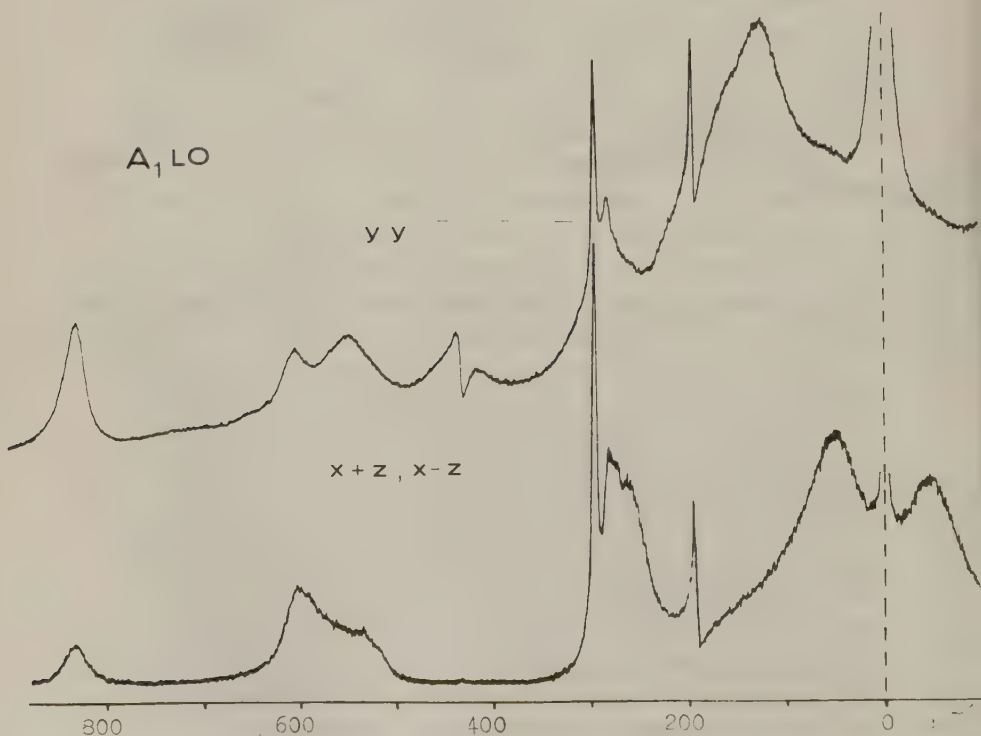


Abbildung 14: Spektren der A_1^1 -Phononen, erregt mit $5145 \text{ \AA}$ in den Streugeometrien x-z (yy) x+z (oben) und x-z (x+z x-z) x+z (unten)

Rausch-Verhältnis in Abbildung 14 wurde durch die Erregung im Grünen (Argon-Linie bei $5145 \text{ \AA}$) und damit bessere Empfindlichkeit der Anordnung, vor allem aber durch größere Streulichdivergenz erreicht. Alle 4 LO-Linien sind zu sehen, das Phonon bei 433 cm^{-1} ist aber im (x+z x-z)-Spektrum äußerst schwach und im yy-Spektrum in starker Interferenz mit dem Untergrund; dadurch ist die Spitze nach 437 cm^{-1} verschoben und die Linienbreite verdreifacht. Die zusätzlichen Strukturen sind etwa wie im xx-Spektrum, nur intensiver, und im niederfrequenten Teil wie bei den TO-Spektren. Das (x+z x-z)-Spektrum in /126/ zeigt allerdings nur schwache zusätzliche Strukturen, die 433 cm^{-1} -Linie ist deutlich intensiver als in unseren Spektren.

Der Untergrund im yy-Spektrum in Abbildung 13 und Abbildung 14 macht den Eindruck eines zusammenhängenden Intensitätsanstieges von 650 cm^{-1} bis zur Erregerlinie mit überlagerten Intensitätsmaxima bei 600, 550, 280 und 130 cm^{-1} , was am besten als Zustandsdichte gedeutet werden könnte.

Der Vergleich mit BaTiO_3 /64, 252, 68/ zeigt große Ähnlichkeiten: eine scharfe Linie bei 190 cm^{-1} und zwei breitere bei 475 und 727 cm^{-1} sowie zwei breite Strukturen bei 170 und 500 cm^{-1} im zz-Spektrum (durch nahe Vorwärtsstreuung näherungsweise realisiert), im yy-Spektrum dagegen ein ansteigender Untergrund mit Maxima bei 520 und 230 cm^{-1} und Interferenz der Linien bei 475 und 190 cm^{-1} mit dem Untergrund /68/. Die scharfe B_1 -Linie bei 308 cm^{-1} entspricht dem A_1 -Phonon bei 295 cm^{-1} in KNbO_3 .

Die 4 TO-LO-Paare der totalsymmetrischen Rasse lassen sich also durch Rechtwinkel- und Rückstreuung eindeutig ermitteln. Aus den Frequenzen können nach den Gleichungen (36), (37) und (40) die Oszillatorstärken S_i und damit die Beiträge zur statischen DK berechnet werden. Es ergibt sich (s. Tabelle 13)

$\varepsilon_z^0 = 4,41 (\varepsilon_z^0) + 0,22 (193 \text{ cm}^{-1}) + 11,11 (282 \text{ cm}^{-1}) + 1,29 (297 \text{ cm}^{-1}) + 2,45 (607 \text{ cm}^{-1}) = 19,5$. Das Phonon bei 282 cm^{-1} trägt also mehr als die Hälfte zu ε_z^0 bei. Insgesamt ist aber die so ermittelte statische DK etwas niedriger als die direkt gemessene (/337/, s.a. IV. 5.) $\varepsilon_z^0 = 24 \pm 2$. Diese Diskrepanz ist allerdings bei vielen Ferroelektrika bekannt (s. II. 6.c, und /59, 63/).

Aus den Linienbreiten ergeben sich (nach der Korrektur für endliche Spaltbreite) die Dämpfungskonstanten γ_{zi} bzw. γ_{zi}^{ℓ} (s. Tabelle 13). Es zeigt sich, daß die Summenregel (Gleichung (61)) nicht erfüllt ist, da $\sum_i \gamma_{zi} = 65 \pm 6$ und $\sum_i \gamma_{zi}^{\ell} = 39 \pm 4$. Die Ursache dafür könnte die experimentelle Schwierigkeit der Abtrennung von Untergrund und zusätzlichen Strukturen sein, wahrscheinlicher aber die Kopplung der Phononen (s. II. 6.).

Die Sonderstellung des TO's bei 297 cm^{-1} , das im xx- und yy-Spektrum fehlt, läßt sich gruppentheoretisch belegen. Da diese Linie in BaTiO_3 keine Entsprechung im A_1 -Spektrum hat, läßt sich aus der Korrelationstabelle (s. Tabelle 10) ablesen, daß sie sich wahrscheinlich aus der kubischen (unpolaren) F_{2u} -Schwingung herleitet, während die anderen 3 Linien wie die 3 A_1 -Phononen in BaTiO_3 aus den 3 F_{1u} -Schwingungen abgeleitet sind. Da die Anisotropieaufspaltung der F_{2u} -Mode in allen Perovskiten klein ist, kann man die B_1 -Linie bei 301 cm^{-1} in BaTiO_3 als Entsprechung zur 297 cm^{-1} -Linie in KNbO_3 ansehen.

- b) Das A_2 -Spektrum besteht nur aus einer Linie. Da das Phonon unpolar ist, ist das Spektrum unabhängig von der Richtung des Phononenwellenvektors. Das unterste Spektrum in Abbildung 15 wurde in der Streugeometrie $x+z$ (yx) y registriert, so daß $\vec{k}$ eher in Richtung der Raumdiagonalen als in einer Koordinatenebene liegt. Die Wellenzahl des Phonons stimmt innerhalb der Meß-

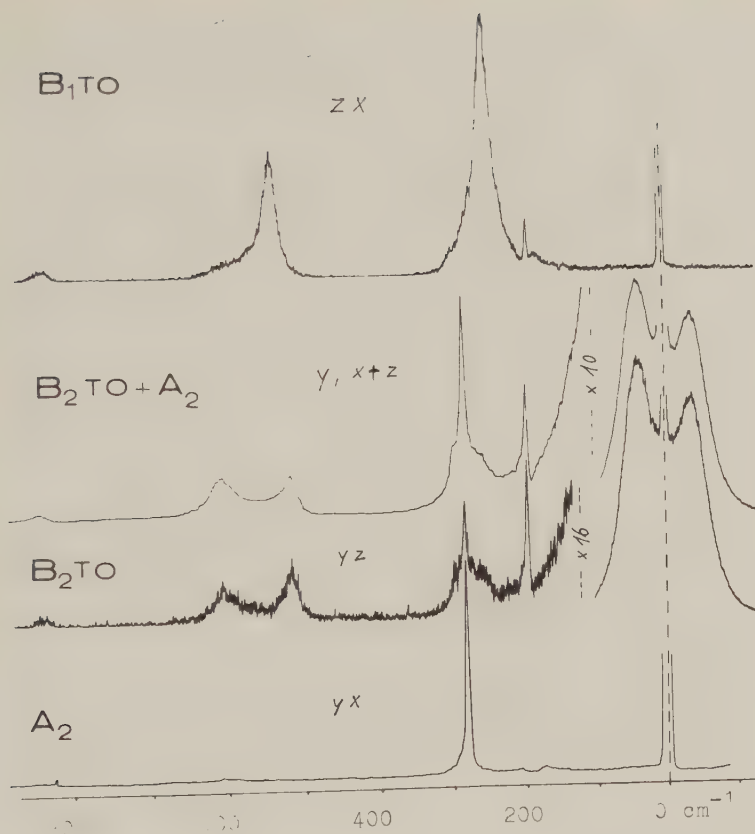


Abbildung 15: B_1^t , B_2^t - und A_2 -Spektren. Die Streugeometrien sind (von oben nach unten): y (zx) z , $x+z$ (y $x+z$) $z-x$, $\Delta z+x$ (y $z+\Delta x$) $\bar{x}+\Delta z$, $x+z$ (yx) y (s.a. /342/)

genauigkeit mit der des A_1 -TO's bei 283 cm^{-1} überein, jedoch ist das A_2 -Phonon weniger stark gedämpft. Seine Linienbreite ist gleich der des A_1 -TO's bei 297 cm^{-1} ; nach der oben gegebenen Interpretation leiten sich beide Phononen vom F_{2v} -Phonon der kubischen Phase ab.

Die Wellenzahldifferenz von 15 cm^{-1} muß nicht von einer Anisotropieaufspaltung herrühren, sondern kann auch von einer Kopplung der A_1^t -Linien (282 und 297 cm^{-1}) beeinflusst sein.

In /126/ ist ein ähnliches A_2 -Spektrum wiedergegeben (s.a. /342/). In Abbildung 15 ist die A_2 -Linie im zweiten Spektrum von oben auch zusammen mit den B_2 -Linien zu sehen.

- c) Im B_1^t -Spektrum sind eindeutig 3 Linien zu sehen (Abbildung 15, ganz oben): bei 192 , 249 und 535 cm^{-1} . Die Linie bei 830 cm^{-1} rührt von einem LO her, der langgezogene Ausläufer der 535 cm^{-1} -Linie enthält das A_1 -TO bei 607 cm^{-1} , das durchschlägt. In der Flanke der 249 cm^{-1} -Linie vermutet FUKUMOTO, der ein ähnliches Spektrum registriert hat /126/, das vierte B_1 -TO. Andeutungen einer Linie sind auch hier zu sehen. Es dürfte jedoch unmöglich sein, an dieser Stelle eine schwache Linie eindeutig nachzuweisen, da in diesem Frequenzbereich zwei starke A_1^t -Phononen (282 und 297 cm^{-1}), das A_2 -Phonon (282 cm^{-1}) und vermutlich ein Maximum des 'Untergrundes' liegen. Wegen der Herkunft des fehlenden Phonons von der kubischen F_{2u} -Schwingung und deren wahrscheinlich kleiner Aufspaltung ist jedoch eine Wellenzahl in der Nähe von 280 cm^{-1} zu vermuten.

Das B_1 -Spektrum in KNbO_3 entspricht zum Teil dem E-Spektrum in BaTiO_3 . Die dem 248 cm^{-1} -Phonon entsprechende Linie ist dort die soft mode, dem 192 cm^{-1} -Phonon entspricht eine Linie bei 180 cm^{-1} , dem 535 cm^{-1} -Phonon eine Linie, für deren Wellenzahl die Angaben zwischen 486 und 518 cm^{-1} schwanken. Dem in unseren Spektren fehlenden Phonon entspricht die Linie bei 305 cm^{-1} .

d) Das B_2^t -Spektrum (Abbildung 15, die beiden mittleren Spektren) wird beherrscht von der überaus intensiven, breiten Linie mit dem Maximum bei 37 cm^{-1} . Die beiden anderen TO's sind die Linien bei 197 und 514 cm^{-1} . Die Linie bei 830 cm^{-1} ist der Wellenzahl nach eindeutig ein LO, diejenige bei 600 cm^{-1} das A_1^t -Phonon. Beide Linien schlagen ins B_2 -Spektrum durch. Im oberen der beiden B_2 -Spektren in Abbildung 15 ist die A_2 -Linie aufgrund der Streugeometrie mit gleicher relativer Intensität überlagert ($\frac{1}{4}(e^2+h^2)$, Bezeichnungen nach Tabelle 1), im unteren (theoretisch) mit weniger als 1% (ca. $0.8 h^2 + 0.007 e^2$). Das B_2 -Spektrum in /126/ ist ähnlich den unseren, mit schwächerer Ausprägung der 600 cm^{-1} -Linie.

Nimmt man an, daß die Form der Linie bei 37 cm^{-1} durch Dämpfung verursacht ist, so kann man harmonische Frequenz und Dämpfungskonstante des Oszillators berechnen. Dabei muß neben der Dämpfung auch die Änderung der Besetzungszahl (s. Gleichung (67)) berücksichtigt werden. In Abbildung 16 sind Punkte des experimentellen Linienprofils (aus dem 3. Spektrum von oben in Abbildung 15, umgezeichnet auf lineare Wellenzahlskala) wiedergegeben.

Üblicherweise wird die Linienform einer soft mode mit dem aus dem Profil eines gedämpften harmonischen Oszillators hergeleiteten Ausdruck

$$I(\nu) \sim kT \nu \nu_0^2 / [(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \gamma^2 \nu^2]$$

verglichen (s. z.B. /60, 111/). Dabei wurde der Bosefaktor $\bar{n} + 1$ in der Hochtemperaturnäherung ersetzt durch $kT/\hbar\omega$. ν_0 bedeutet die harmonische Wellenzahl, $I(\nu)$ die Intensität an der Stelle ν . Für die Lage ν_m des Maximums läßt sich sofort ($\frac{dI}{d\nu_m} = 0$) angeben:

$$\nu_m = \nu_0 \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{2\nu_0^2}}$$

Ebenso direkt läßt sich das Intensitätsverhältnis

$\frac{I(\nu_m)}{I(0)}$ ablesen:

$$\frac{I(\nu_m)}{I(0)} = \frac{\nu_0^2}{\nu^2 \left(1 - \frac{\nu^2}{4\nu_0^2}\right)}$$

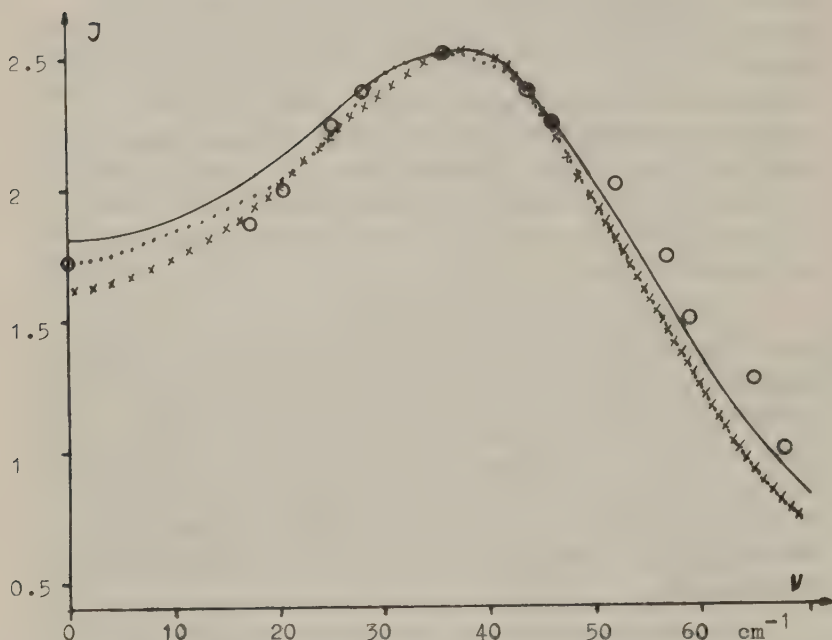


Abbildung 16: Experimentelles Linienprofil der niederfrequenten B_2 -Linie im Vergleich mit theoretischen Profilen (gedämpfter harmonischer Oszillator unter Berücksichtigung der Besetzungszahl) für verschiedene harmonische Frequenzen ν_0 und Dämpfungskonstanten γ . Normierung auf gleiche Intensität bei 37 cm^{-1} (ooo: experimentelle Werte; theoretische Kurven: — $\nu_0 = 52$, $\gamma = 54 \text{ cm}^{-1}$, ... $\nu_0 = \gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$, xxx $\nu_0 = 50$, $\gamma = 48 \text{ cm}^{-1}$)

Mit Hilfe dieser Gleichungen lassen sich aus unseren Meßwerten in Abbildung 16 die Parameter ableiten:

$$\nu_0 = 49.5 \text{ cm}^{-1} \text{ und } \gamma = 46.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Leider ist die Hochtemperaturnäherung aber schon für $\gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$ und Zimmertemperatur nur innerhalb von 10 % genau. Deshalb wurde in Abbildung 16 der Vergleich mit theoretischen Kurven durchgeführt, die für verschiedene Parameter mit der vollen Form des Bose-Faktors gerechnet wurden. Normiert ist auf gleiche Intensität bei 37 cm^{-1} , dem experimentellen Maximum. Keines der theoretischen Profile befriedigt über den gesamten Frequenzbereich. Es sind jedoch auch die experimentellen Punkte nicht überall genau, da der Wert für $\nu = 0$ eine Extrapolation darstellt (Überlagerung der Rayleighlinie) und da auf der hochfrequenten Seite Linienverbreiterung durch Richtungsdispersion - bedingt durch den endlichen Winkelbereich der Beobachtung - auftreten kann. Die Kombination $\nu_0 = 50$, $\gamma = 49 \text{ cm}^{-1}$ wurde als wahrscheinlichste ausgewählt. FUKUMOTO /126/ findet das gleiche Ergebnis, während BOZINIS u. SCALABRIN /49/ $\nu_0 = \gamma = 56 \text{ cm}^{-1}$ angeben. Die Beobachtung dieser niederfrequenten Linie ist trotz ihrer großen Intensität nicht unproblematisch. So variierte das Stokes-Antistokes-Intensitätsverhältnis ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Laserleistung - und damit vielleicht der Temperatur im Streuzentrum - zwischen 0,76 und 0,91; der theoretische Wert liegt über 0,8.

Bei der niedrigen Frequenz der Linie und der Nähe des Umwandlungspunktes in die trigonale Phase lag die Interpretation als soft mode nahe, die ja B_2 -Symmetrie haben müßte. Das Temperaturverhalten von ξ_2^0 zeigt jedoch keine Übereinstimmung mit dem CURIE-WEISS-Gesetz /337/. FUKUMOTO /126/ und BOZINIS u. SCALABRIN /49/ haben die B_2 -Linie bei Temperaturen bis zu 200°C untersucht. Die Spektren in /126/, wie auch in /247/, erwecken den Eindruck, als ob die Mode bei Temperaturerhöhung ihre Frequenz verringern und in der Erregerlinie verschwinden würde. Berechnet man jedoch die harmonische Frequenz, so bleibt sie konstant bei

52 cm^{-1} , nur die Dämpfungskonstante γ steigt bis 80 cm^{-1} /126/. In /49/ dagegen bleibt das Linienmaximum in den Spektren an etwa der gleichen Stelle, so daß sich ν_0 bis 74 cm^{-1} und γ bis 110 cm^{-1} erhöht. Trotz der gegenseitigen Abweichungen der Meßergebnisse ist klar, daß die Linie kein reines soft-mode-Verhalten zeigt. FONTANA u. RAZZETTI /122, 123/ haben an einer vieldomänigen Probe den Übergang zur trigonalen Phase untersucht: die Linie verschwindet abrupt ($\Delta T < 1\text{K}$) am Umwandlungspunkt, ohne vorher ihre Position oder Form geändert zu haben. Andererseits darf man auch die eindeutigen Beweise für ein TO mit kleiner Frequenz nicht übersehen. So folgt aus Reflexionsspektren /126, 281/ wie aus der Phononenrichtungsdispersion (s. 2.) zwingend die Existenz eines B_2 -TO's weit unterhalb von 185 cm^{-1} . Schließlich wurde dieser TO-Zweig in Neutronenstreuung nachgewiesen und die harmonische Frequenz für $k = 0$ auf $\nu_0 = 23 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ extrapoliert (/99/, s.a. Figur 2 in /342/). Daß die Mode für $k = 0$ 'overdamped' wäre, wurde nur vermutet /99/, nicht beobachtet, wie in /122/ angenommen. Auch das Raman-Spektrum widerspricht der Annahme einer 'overdamped soft mode', die der Struktur bei 35 cm^{-1} , die dann andere Ursachen haben müßte, überlagert wäre. Denn selbst in BaTiO_3 ist die Flanke der soft mode bei 40 und 50 cm^{-1} noch sehr intensiv; eine ähnliche Struktur müßte in KNbO_3 deutlich zwischen 35 cm^{-1} und der Erregerlinie zu sehen sein.

Die Schlußfolgerungⁱⁿ /122/ - die 'Struktur bei 50 cm^{-1} zeigt nicht das Temperaturverhalten einer soft mode, folglich stammt sie nicht aus dem Zentrum der Brillouinzone, folglich ist sie die Einphonon-Zustandsdichte der transversalen akustischen Phononen - scheint sehr gewaltsam und läßt andere Möglichkeiten unberücksichtigt. Nach den Messungen von CURRAT u.a. /99/ beginnt der flache Teil der TA-Dispersion, wo große Zu-

standsdichten zu erwarten sind, erst bei 52 cm^{-1} , während bei 37 cm^{-1} , dem Maximum unserer Linie, die Steigung der TA-Dispersion noch sehr groß ist. Auch schiene bei der Deutung als Zustandsdichte die ziemlich gute Übereinstimmung mit dem Profil eines gedämpften Oszillators als rein zufällig.

Am wahrscheinlichsten scheint mir die Kopplung des niederfrequenten B_2 -Phonons mit Debye-Relaxationen, was die geringe Temperaturabhängigkeit in der orthorhombischen Phase, eventuell auch die verschiedenen Werte von /126/ und /49/ erklären würde. Genauer zu untersuchen bliebe dann das abrupte Verschwinden der Kopplung in der trigonalen Phase.

- e) Wie in III. 3. diskutiert, lassen sich die B_1^1 -Phononen an 45° -Schnitten zusammen mit den B_2^t -Phononen beobachten, und die B_2^1 - mit den B_1^t -Phononen. FUKUMOTO /126/ hat so die B_1 -LO's bei $277,415$ und 834 cm^{-1} beobachtet sowie das B_2 -LO ebenfalls bei 834 cm^{-1} . Dabei fällt beim 277 cm^{-1} -LO die große Intensität auf (vermutlich sind A_1 -TO und A_2 -Linie überlagert). Da für die vorliegende Arbeit keine geeigneten 45° -Schnitte zur Verfügung standen, wurde die ebenfalls in III. 3. diskutierte Rückstreugeometrie verwendet, wobei aber das Intensitätsverhältnis viel ungünstiger ist. In der Streugeometrie $\Delta x+y$ ($zx+\Delta y$) $\bar{y}+\Delta x$ waren jedoch keine zusätzlichen Linien zu entdecken, die B_2 -LO's hätten entsprechen können. In der Streugeometrie $\Delta y+x$ ($zy+\Delta x$) $\bar{x}+\Delta y$ dagegen konnte ein B_1 -LO bei 192 cm^{-1} nachgewiesen werden (s. Abbildung 17). Bei einem Streuwinkel von 120° außerhalb des Kristalls ergibt sich eine Streuintensität $\sim 0.95i^2 + 0.05g^2$; dabei ist das LO schon deutlich neben dem B_2 -TO bei 197 cm^{-1} zu sehen (unteres Spektrum). Für einen Streuwinkel von 96° (oberes Spektrum) und damit einer relativen Intensität von $0.92i^2 + 0.08g^2$ ist die Maximumsintensität der B_1 -Linie fast gleich der des benachbar-

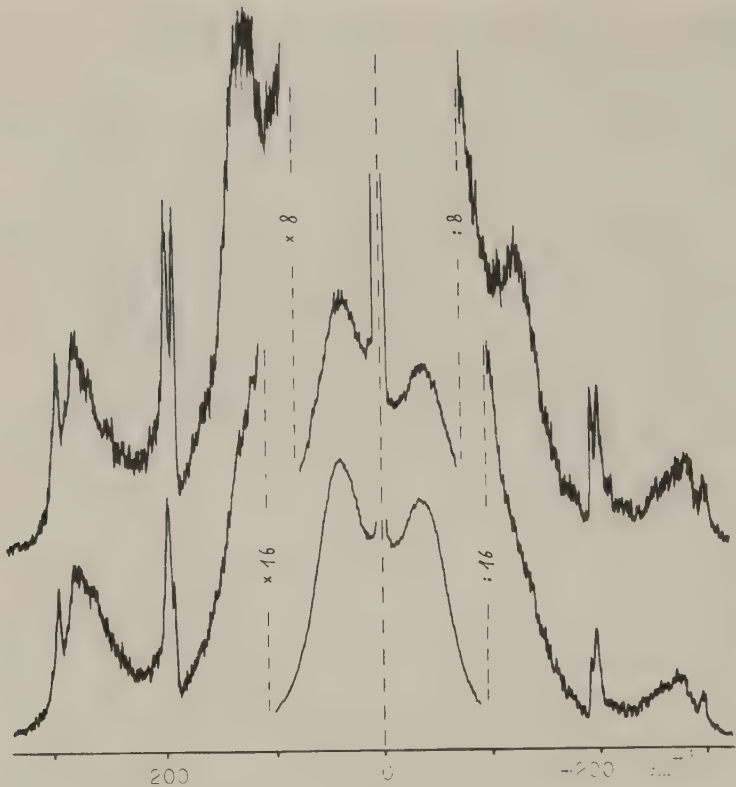
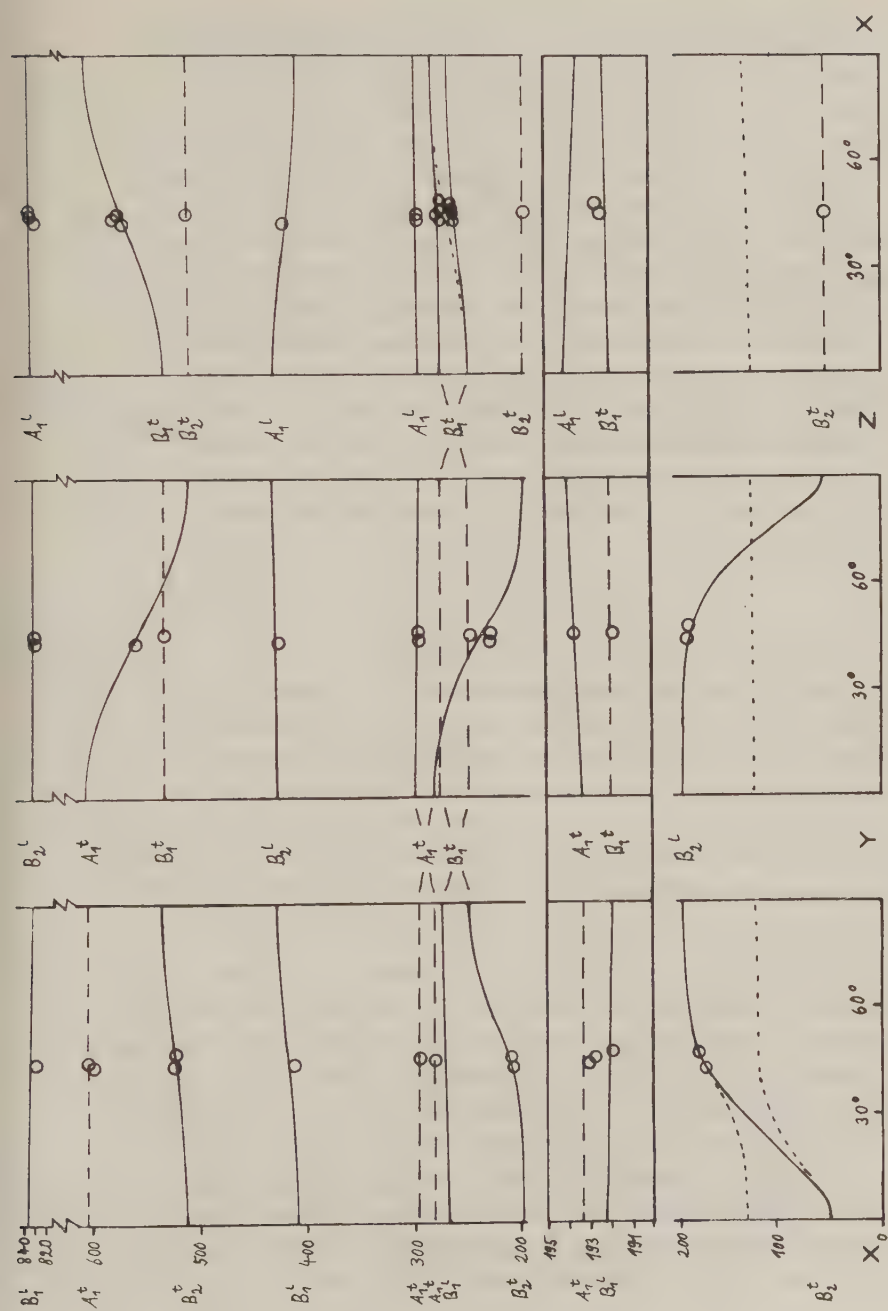


Abbildung 17: $B_1^1+B_2^t$ -Spektren. Streugemoetrie $\Delta y+x$ ($z y+\Delta x$) $\bar{x}+\Delta y$. Im oberen Spektrum beträgt der Winkel zwischen $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_s$ außerhalb des Kristalls 96° , im unteren 120° .

Abbildung 18: Theoretische Richtungsdispersionskurven und experimentelle Frequenzen der 45° -Phononen in den 3 Hauptebenen. Der Frequenzbereich von 190 bis 195 cm^{-1} ist in 20fach gedehntem Maßstab gezeichnet. Die Kurven, die sich aus einem B_1 -Phononenpaar bei $120, 128 \text{ cm}^{-1}$ ergeben würden, sind punktiert, die dispersionsfreien s-Phononen strichliert eingetragen (s.a. /343/).



ten B_2 -Phonons. Bei 410 und 280 cm^{-1} konnten jedoch keine deutlichen Anzeichen von B_1 -LO's entdeckt werden. Die LO-Linie bei 837 cm^{-1} dagegen ist eindeutig durch ihre für die beiden Streuwinkel unterschiedlichen Intensität zu identifizieren. Im oberen Spektrum ist nun noch zusätzlich eine intensive, breite Linie bei 120 bis 130 cm^{-1} zu sehen. Eine Interpretation als B_1^1 -Phonon schien zunächst möglich und steht auch nicht in direktem Widerspruch zu den Polaritonenmessungen. Ein Polaritonenzweig in diesem Frequenzbereich konnte jedoch auch mit dieser Zuordnung nicht erklärt werden (s. VI.), und die wahrscheinliche Lage des fehlenden B_1 -Phononenpaars bei 270 cm^{-1} (s. unten, Abschnitt 2.c) schließt die Zuordnung eines B_1 -Phonons bei 120 cm^{-1} aus, so daß die Ursache der Struktur ungeklärt blieb.

2. Richtungsdispersion in den Hauptebenen

Da die Phononen-Richtungsdispersion in orthorhombischen Kristallen experimentell schon genügend geklärt schien (s. IV. 4.) und da nur wenige Kristallproben zur Verfügung standen, wurden nur die 45° -Phononen in den 3 Hauptebenen gemessen. Die gemessenen Frequenzen der s- und p-Phononen sind zusammen mit den theoretischen Kurven in Abbildung 18 eingetragen.

- a) Die beiden in der xy-Ebene aufgenommenen Spektren (oberer Teil von Abbildung 19) zeigen die gleichen Linienpositionen, nur mit anderen Intensitätsverhältnissen. Im oberen Spektrum ist der B_2 -Anteil der Phononen mit gemischter B_1 - B_2 -Symmetrie wiedergegeben, im zweiten von oben der B_1 -Anteil. Die Linie bei 831 cm^{-1} rührt vom Dispersionszweig her, der die beiden obersten LO's verbindet, jene bei 605 cm^{-1} ist die des reinen A_1 -TO's, das durchschlägt. Die Linie bei 525 cm^{-1} liegt zwischen den beiden TO-Frequenzen von 535 und 515 cm^{-1} . Während weder im B_1 - noch im B_2 -

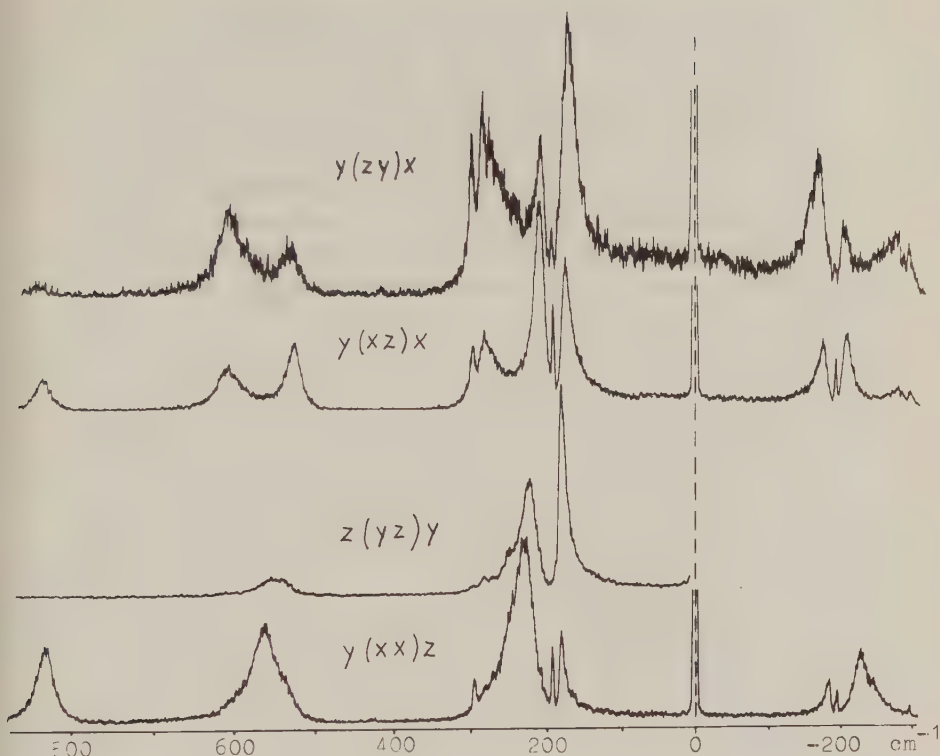


Abbildung 19: 45° -Phononen in der xy- (oben) und yz-Ebene (unten). Streugeometrien (von oben nach unten): $y(z\gamma)x$, $\gamma(xz)x$, $z(\gamma z)\gamma$, $\gamma(xx)z$

Spektrum ein LO im Bereich von 400 cm^{-1} entdeckt werden konnte, ist im obersten Spektrum in Abbildung 19 eindeutig eine Linie bei 413 cm^{-1} zu sehen. Die beiden Linien bei 297 und 283 cm^{-1} rühren von A_1 -Phononen her, die ihrer großen Intensität wegen durchschlagen. Während die scharfe Linie bei 192 cm^{-1} auf einem beinahe 'waagerechten' Dispersionszweig liegt (191.9 cm^{-1} B_1 -TO und 192.2 cm^{-1} B_1 -LO) haben die Zweige,

auf denen die beiden benachbarten Linien bei 207 cm^{-1} und 171 cm^{-1} liegen, sehr starke Dispersion; sie verbinden nämlich die TO's bei 249 und 197 cm^{-1} miteinander bzw. das TO-LO-Paar 50 cm^{-1} - 188 cm^{-1} . Es kann allerdings von der Frequenz her nicht ausgeschlossen werden, daß der Zweig nur zu einem B_1 -LO in der Umgebung von 130 cm^{-1} läuft (punktierte Linien in Abbildung 18). Dann wäre jedoch die große Intensität der 171 cm^{-1} -Linie (stärkste Linie im Spektrum) unverständlich, da sie ja von den beiden nicht direkt gefundenen LO's bei 130 und 188 cm^{-1} herrühren würde, sowie das Fehlen einer Linie unterhalb von 120 cm^{-1} , die man im Spektrum erwarten würde, da daran die überaus intensive 50 cm^{-1} -Linie beteiligt wäre. Andererseits ist auch der beträchtliche B_1 -Anteil der 171 cm^{-1} -Linie erstaunlich, wenn sie von der Richtungsdispersion der beiden B_2 -Phononen bei 50 und 185 cm^{-1} abstammt.

- b) Der B_2 - bzw. A_1 -Anteil der Phononen in der yz-Ebene ist im unteren Teil der Abbildung 19 wiedergegeben. Das xx-Spektrum (ganz unten) wurde schon in /270, 271/ veröffentlicht, aber nicht interpretiert.

Das hochfrequente LO bei 830 cm^{-1} ist nur in seinem A_1 -Anteil zu sehen. Die breite Linie bei 562 cm^{-1} liegt zwischen den TO-Wellenzahlen von 513 und 607 cm^{-1} ; im yz-Spektrum erscheint das Maximum verschoben, wohl durch Überlagerung der 'durchschlagenden' B_1 -Linie bei 535 cm^{-1} . Ganz schwach ist im xx-Spektrum eine Linie bei 426 cm^{-1} zu erkennen, die zum Richtungsdispersionszweig zwischen den beiden LO's in diesem Frequenzbereich gehört. Auch das Phonon bei 296 cm^{-1} (A_1^t 297.2 - A_1^l 295.4 cm^{-1}) ist nur im xx-Spektrum deutlich zu erkennen. In beiden Spektren intensiv ist die Linie bei 227 cm^{-1} (im yz-Spektrum um 5 cm^{-1} verschoben); sie liegt auf dem Dispersionszweig, der die TO's bei 283 und 197 cm^{-1} verbindet. Das Pho-

non bei 193.6 cm^{-1} hat wieder A_1 -Charakter (A_1^t $193.3 - A_1^l$ 194.0 cm^{-1}). Die niederfrequente Linie bei 181 cm^{-1} ist ein eindeutiger Beleg für die Existenz eines B_2 -Phonons mit noch geringerer Frequenz, der Dispersionszweig verbindet das unterste B_2 -Phononenpaar.

- c) In der xz -Ebene konnten Rückstreuungsspektren mit $(z-x \ z-x)$ Polarisation (Abbildung 20 oben) und Rechtwinkelspektren mit yy - und xz -Polarisation (Abbildung 20 Mitte und unten) registriert werden. Das yy -Spektrum

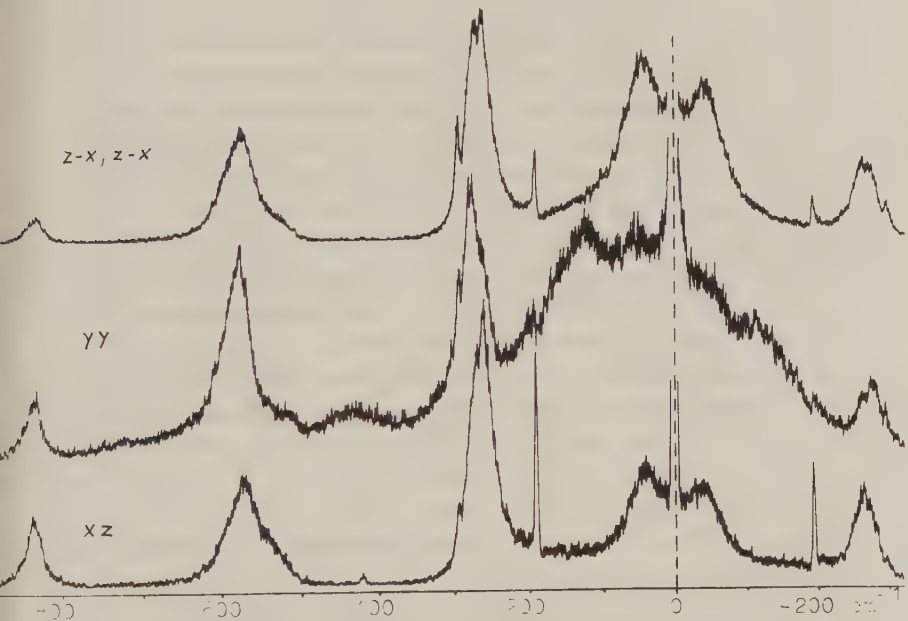


Abbildung 20: 45° -Phononen in der xz -Ebene, registriert in den Streugeometrien (von oben nach unten):

$x+z \rightarrow x$ ($z-x \rightarrow z$ $z-x \rightarrow x$) $-x-z \rightarrow z$, z (yy) x , z (xz) x

in Abbildung 20 macht den gleichen Gesamteindruck wie das yy -Spektrum der reinen A_1^t -Phononen (Abbildung 12): Anstieg des Untergrunds über das gesamte Spektrum mit Maxima bei 430 und 125 cm^{-1} , breite Linien und starke Interferenz des Phonons bei 193 cm^{-1} . In den beiden anderen Spektren schlägt das 50 cm^{-1} - B_2 -Phonon deutlich durch. Das 'oberste LO' ist in allen 3 Spektren gut zu sehen. Die Lage des Maximums der breiten unsymmetrischen Linie, die zwischen den TO's bei 535 und 607 cm^{-1} liegt, schwankt in den 3 Spektren zwischen 573 und 579 cm^{-1} . Nur im xz -Spektrum ist die schwache Linie bei 420 cm^{-1} ($A_1^l\ 433\text{ cm}^{-1} - B_1^l\ 410\text{ cm}^{-1}$) deutlich zu sehen, die scharfe Linie bei 296 cm^{-1} , deren Dispersionszweig genau wie in der yz -Ebene nur vom A_1 -LO bei 295 cm^{-1} zum A_1 -TO bei 297 cm^{-1} läuft, dagegen in allen 3 Spektren. Die scharfe Linie bei 192.4 cm^{-1} ist wohl eine Überlagerung von Linien aus den beiden Dispersionszweigen $A_1^t\ 193.3\text{ cm}^{-1} - A_1^l\ 194.0\text{ cm}^{-1}$ und $B_1^t\ 191.9\text{ cm}^{-1} - B_1^l\ 192.2\text{ cm}^{-1}$, da auch die Linienbreite deutlich größer ist als in den Hauptrichtungen. Die noch verbleibende Linie liegt mit ihrem Maximum im yy -Spektrum bei 277 cm^{-1} und ist zur niederfrequenten Seite hin verbreitert. Im xz -Spektrum dagegen liegt das Maximum bei 262 cm^{-1} und die Verbreiterung ist auf der hochfrequenten Seite. Im $(z-x\ z-x)$ -Spektrum schließlich ist eine Doppellinie mit Spitzen bei 262 und 272 cm^{-1} zu sehen. Durch Drehung des Kristalls um die y -Achse wurde der Winkel zwischen $\vec{k}$ und x -Achse von 42° bis 48° verändert. Die Spitzenintensität der höherfrequenten Linie stieg für kleinere Winkel und übertraf bei 42° die der niederfrequenten Linie. Während die Spitze bei 272 cm^{-1} innerhalb der Meßgenauigkeit lagekonstant blieb, stieg die Frequenz der anderen monoton von 261.6 bis 265 cm^{-1} bei Drehung von $\vec{k}$ auf die x -Achse zu innerhalb des kleinen, oben angegebenen Winkelbereichs. Dieses Verhalten steht in

vollem Einklang mit der Existenz der B_1 -LO und -TO-Phononen um 270 cm^{-1} und ist der einzige direkte Hinweis auf diese in unseren Messungen. Die LO-TO-Wellenzahldifferenz läßt sich nicht genau angeben, da eine Entzerrung der Doppellinie stark von Annahmen über Linienbreiten und Intensitätsverhältnis abhängt. Die theoretischen Kurven in Abbildung 18 wurden mit der maximalen noch mit den Messungen zu vereinbaren- den Aufspaltung von $267 - 275 \text{ cm}^{-1}$ gerechnet. Eine wesentlich kleinere Aufspaltung, z.B. $269 - 270 \text{ cm}^{-1}$, wie sie etwa auch FUKUMOTO /127/ angibt, ist jedoch wahrscheinlicher.

QUITTET u.a. /270, 271/ haben ebenfalls ein yy-Spektrum für die xz-Ebene veröffentlicht, aber ohne die Linie bei 296 cm^{-1} und ^{ohne} die Interferenz der Linie bei 193 cm^{-1} aufzulösen. Das Ziel ihrer Diskussion ist, die Ähnlichkeit mit dem Spektrum der kubischen Phase und damit die 'Anormalität' festzustellen, d.h. sie interpretieren das Spektrum als Einphononenzustandsdichte für $k > 0$ (s. oben 1a). Wenn das auch vermutlich der richtige Ansatzpunkt zur Erklärung des ansteigenden Untergrundes und der breiten Struktur bei 125 cm^{-1} ist, so soll doch betont werden, daß alle übrigen Linien als normale 45° -Phononen gedeutet werden müssen.

3. Phononen in allgemeiner Richtung

Phononen mit Wellenvektoren außerhalb der Hauptebenen, wo alle 3 polaren Symmetrierassen koppeln, wurden nur für eine Richtung von $\vec{k}$ registriert. Der Wellenvektor lag dabei in einer Ebene, die durch die y-Achse und die Winkelhalbierende in der xz-Ebene aufgespannt wird und schloß mit letzterer einen Winkel von $42 \frac{1}{2}^\circ$ ein. Drei Spektren, registriert mit verschiedenen Polarisierungen, sind in Abbildung 21 wiedergegeben. Das oberste wurde

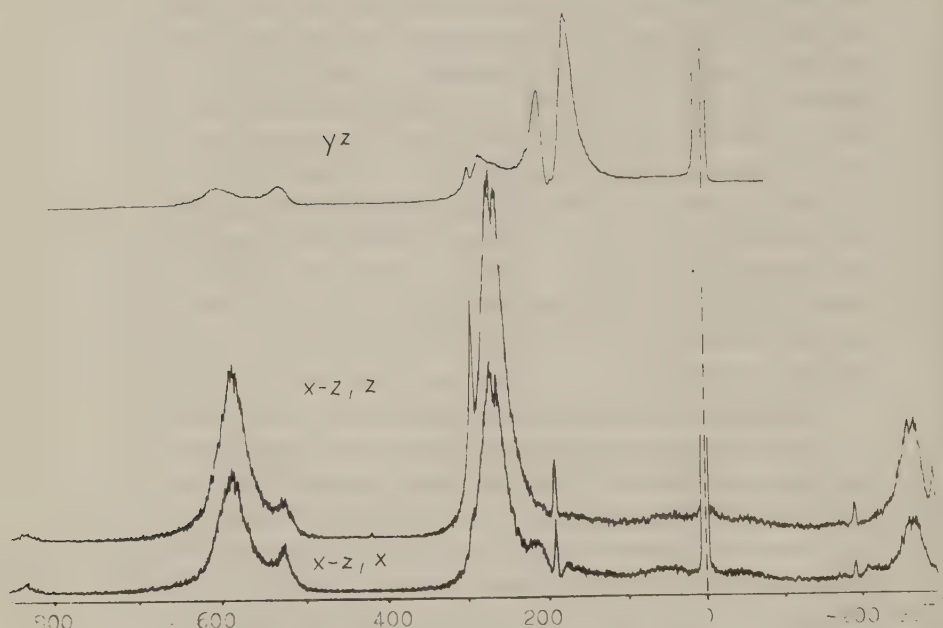


Abbildung 21: Phononen der Wellenvektorrichtung $\vec{s} = (0.42, -0.54, 0.42)$. Die Streugeometrien (von oben nach unten): $z-x$ (yz) y , $x+z$ ($x-z$ z) y , $x+z$ ($x-z$ x) y .

wieder mit größerer Streulichdivergenz registriert. Die Spektren sind sehr ähnlich denen in der xy -Ebene (Abbildung 19 oben) bzw. xz -Ebene (Abbildung 20 oben). Auch die Wellenzahlen stimmen innerhalb der allerdings bei den breiten Linien nicht großen Meßgenauigkeit überein. Nur eine Linie ist um 10 cm^{-1} nach 587 cm^{-1} verschoben, die Linie bei 525 cm^{-1} tritt deutlicher hervor und im untersten Spektrum treten rechts und links neben der Linie bei 192 cm^{-1} zwei breite Strukturen bei 176 und 214 cm^{-1} auf. Diese Veränderungen und das Fehlen von sonstigen drastischen Unterschieden sind nach einer qualitativen Überlegung, analog der in II. 3. für den Pola-

ritonenbereich angestellten, zu erwarten. Danach sollte jeweils eine Linie etwa innerhalb der folgenden Wellenzahlbereiche liegen: 50 - 185, 191.9 - 192.1, 193.3 - 193.6, 197 - 248.5, 260 - 275, 280 - 282, 296 - 297.2, 418 - 428, 513.5 - 534.5, 575 - 607, 833 - 835 cm^{-1} .

Das trifft auch für alle Linien und Bereiche zu, nur können die beiden Zweige bei 192 und 193 cm^{-1} nicht getrennt werden, und die höherfrequente Komponente der Doppellinie bei 263 - 272 cm^{-1} scheint in der Frequenz etwas niedrig zu liegen.

4. Intensitäten

Als Ergänzung der Phononenmessungen und als mögliche Grundlage für spätere Rechnungen von Polaritonenintensitäten wurden die integrierten Intensitäten der Phononen reiner Symmetrien bestimmt. Alle Spektren wurden dabei mit der gleichen kleinen Streulichtdivergenz registriert (festgelegt durch Spaltblende und Richtungsblende, s. III. 5.). Die Linearität der Anzeige war durch das verwendete Photonenzählssystem über den gesamten Bereich gewährleistet. Es wurden nur Spektren direkt miteinander verglichen, bei deren Registrierung die Lage der Kristallprobe unverändert bleiben konnte und nur die Polarisationsrichtungen von Erreger- und Streulicht geändert wurden. Während der Einfluß der Analysatordrehung leicht durch Korrektur der Intensitäten mit der spektralen Empfindlichkeit berücksichtigt werden kann, kann das Einfügen des Rotatorplättchens für das Erregerlicht in den Strahlengang außer den Reflexionsverlusten von etwa 10 % auch eine Parallelverschiebung des Laserstrahls zur Folge haben. Es wurde daher besonders auf Justierung des Rotators genau senkrecht zum Laserstrahl geachtet. Während der Registrierung der Spektren für eine Kristallposition (Dauer mehrere Stunden) kann sich die Justierung der Abbildung verschlechtern; da jedes Spektrum in der Regel nur einmal registriert wurde, sind solche zufälligen Fehler nicht auszuschließen.

Die Fläche der registrierten Linien wurde mit einem Polarplanimeter bestimmt. Bei schwachen und schmalen Linien wurde durch größere Verstärkung und Papiergeschwindigkeit verhindert, daß die Flächen zu klein wurden. Daher ist der Planimetrierfehler überall zu vernachlässigen gegenüber den Fehlern der 'Entzerrung' der Linien. Denn die meisten Linien in KNbO_3 sind nicht völlig isoliert, sondern haben 'Schultern', die abgetrennt werden müssen, sitzen auf nicht konstantem Untergrund oder bilden Doppel­linien (z.B. A_1^t 283 cm^{-1} - 297 cm^{-1}). Vollends willkürlich wird die Festlegung der Fläche, wenn die Linie 'Interferenzform' hat. Die Intensitätsverhältnisse innerhalb eines Spektrums sind deshalb nur bei ungestörten Linien auf 10 % genau, der Fehler beim Übergang zu anderen Tensorelementen kann einen Faktor 2 übersteigen.

Die gemessenen Flächen wurden in Bezug auf Laserleistung, Verstärkung, Registriergeschwindigkeit, Rotatorreflexionsverluste, spektrale Empfindlichkeit (s. Tabelle 5), Spektrographendispersion (nicht wellenzahlenlinear) und ν_s^4 -Gesetz korrigiert und auf die stärkste A_1^t -Linie bei 282 cm^{-1} normiert. Wenn möglich wurde über mehrere Spektren gemittelt. Auf eine Korrektur bezüglich der wegen der Doppelbrechung unterschiedlichen Brechungsindizes wurde verzichtet, da sich die Auswirkungen der Änderung der effektiven Fokussierungsbrennweite und der Streulichtabbildung schwer quantitativ fassen lassen (s. z.B. /191/). Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt.

Bei den A_1^t -Phononen ist es möglich, aus den Intensitäten $\sim (zz)^2$ und $\sim (xx)^2$ das $(z+x \text{ } z-x)$ -Spektrum (Intensität $\sim \frac{1}{4} (xx-zz)^2$) zu berechnen, allerdings mit zwei Lösungen wegen des unbestimmten Vorzeichens. Das Ergebnis stimmt mit den experimentellen Intensitäten nicht überein (s. Tabelle 14). Selbst wenn man durch Verdopplung der experimentellen Intensitäten Übereinstimmung für die beiden niederfrequenten Phononen erreichen und bei der 297 cm^{-1} -Linie die Unsicherheit der Abtrennung anführen

A_1^t	193.3 283	297.2 607	A_1^1	194.0 295.4 432.8 833.4
$(zz)^2$	2.7 100	20 69	$(zz)^2$ ber.	$\begin{cases} 0.65 & 11 \\ 40 & 62 \end{cases}$
$(yy)^2$	1.3 29	< 0.6 32	$(yy)^2$	3.2 5.6 2.5 7.4
$(xx)^2$	1.9 53	< 1 64	$(xx)^2$	7.7 5.3 2.5 40
$(xx-zz)^2$			$(xx-zz)^2$	13 31 0 13
exp:	5.8 146	31 69		
berechnet	$\begin{cases} 9.0 & 300 \\ 0.1 & 7.8 > 12 \end{cases}$	< 30 270 0.1		

B_1^t	191.9 249	275 534.5	B_1^1	192.2 269 410 836.5 124?
$(zx)^2$	2.6 84	< 0.8 32	$(zx)^2$	26 ? < 0.5 70 120

B_2^t	50 197	513.5	A_2	282.5
$(zy)^2$	545 4.7	5.8	$(xy)^2$	8.8

Tabelle 14: Relative integrierte Intensitäten der Ramanlinien für KNbO_3 . Angaben in % der A_1^t -Linie bei 283 cm^{-1} für zz -Streuung. Korrigiert wurde mit der spektralen Empfindlichkeit (s. Tabelle 5) und der Dispersion der Anordnung sowie dem v_s^4 -Gesetz.

a ^{193.3}	+	: Vorzeichen der Beiträge
a ²⁸²	-	des atomaren Verschie-
a ^{297.2}	+	bungstensors
a ⁶⁰⁷	-	

LO-Wellenzahl	194	295.4	432.8	833.4
Vorzeichen χ	-	+	-	+
Intens.berechn.	3.1	5.5	2.5	7.3
Intens.exp.	3.2	5.6	2.5	7.4
Verhältnis el.opt: mechan. Anteil	-0.5	3.2	$-2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 15: Berechnung der A_1 -LO-Intensitäten für yy-Polarisation. Vorzeichen relativ zu den d-Werten von UEMATSU /328/

kann, fehlt doch bei der hochfrequenten Linie ein weiterer Faktor 2. Diese große Diskrepanz innerhalb eines Spektrums läßt anharmonische Kopplungen vermuten.

Bei den A_1^1 -Phononen kann umgekehrt aus dem xx- und dem (xx-zz)-Spektrum das nicht direkt meßbare zz-Spektrum berechnet werden, wieder mit 2 Lösungen. In Anbetracht der Diskrepanz bei den TO's sind diese Werte (s. Tabelle 14) jedoch nicht sehr aussagekräftig.

Aus den TO-Intensitäten und den elektrooptischen Koeffizienten lassen sich die Intensitäten der longitudinalen Phononen berechnen (s. III. 1.). Zunächst müssen die Werte von Tabelle 14 durch den frequenzabhängigen Faktor $\frac{\bar{n}+1}{\nu}$ (Bosefaktor und Nullpunktsamplitude, s. Gleichung (67)) dividiert werden; die Quadratwurzel liefert dann Werte $\sim \alpha_{(\alpha)}^{(j)} \sigma_g$. Diese werden in Gleichung (66a) eingesetzt. Für die elektrooptischen Koeffizienten $b_{\sigma g}^\alpha$ werden die Frequenzverdopplungskoeffizienten $4d_{\sigma g \alpha}$ eingesetzt (s.a. III. 1.) und zwar die Werte von UEMATSU /328/: $d_{113} = 2.3$, $d_{223} = -2.4$, $d_{311} = 2.2$, $d_{322} = -2.5$,

$d_{333} = -3.8$, die relativ zu LiJO_3 angegeben sind. Den Anschluß an absolute Werte könnte man herstellen über die Umrechnung auf SiO_2 ($d_{333} \text{ LiJO}_3 = 16.1 d_{311} \text{ SiO}_2$) /328/ und den absoluten Wert dafür ($2.46 \cdot 10^{-9}$ esu) /223/ oder die Umrechnung auf LiNbO_3 ($d_{333} \text{ LiJO}_3 = 0.89 d_{311} \text{ LiNbO}_3$) /328/ und den Anschluß an die absoluten Werte für KDP ($d_{311} \text{ LiNbO}_3 = 11 \cdot d_{321} \text{ KDP}$ /47/, $d_{321} \text{ KDP} = 3 \cdot 10^{-9}$ esu /223/ oder $d_{321} \text{ KDP} = 2.1 \cdot 10^{-9}$ esu /47/). Auf das MKSA-System führt der Umrechnungsfaktor $\frac{4\pi}{3} \cdot 10^{-4}$ /226/. Schließlich erhält man, je nach dem eingeschlagenen Weg $d_{113} \text{ KNbO}_3 = 3.8 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}}{\text{V}}$, $= 2.8 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}}{\text{V}}$ oder $= 2.0 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}}{\text{V}}$.

In den aus Gleichung (66a) erhaltenen Ausdrücken für den Ramanstretensor der longitudinalen Phononen sind zunächst eine Proportionalitätskonstante zwischen elektrooptischem und mechanischem Anteil und die Vorzeichen der $a_{(\alpha)\beta\gamma}^{(j)}$ unbestimmt. Durch Anpassung an die gemessenen LO-Intensitäten müssen die Vorzeichen und die Konstante bestimmt werden. Nur für $\gamma\gamma$ -Polarisation ist das eindeutig möglich, und gerade da sind die gemessenen Intensitäten sehr ungenau. Mit der Vorzeichenkombination in Tabelle 15 ergeben sich die Intensitäten sehr gut, wenn man für das TO bei 297.2 cm^{-1} eine relative Intensität von 0.5 annimmt, was mit dem Experiment noch verträglich ist. Der Faktor zur Umrechnung der relativen Einheiten von UEMATSU auf die hier verwendeten ergibt sich dann zu $2.6 \cdot 10^{-16}$, und damit von absoluten MKSA-Werten zu unseren als $2 \cdot 10^{-5}$. Das Verhältnis von elektrooptischem zu mechanischem Anteil reicht von 3.2 bei der 295.4 cm^{-1} -Linie bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ bei der 432.8 cm^{-1} -Linie, wobei sich die beiden Anteile bei 2 Linien addieren und bei den anderen beiden subtrahieren (s. Tabelle 15).

Im Gegensatz dazu können bei xx -Polarisation auch bei Annahme von großen Fehlergrenzen die gemessenen LO-Intensitäten mit keiner der möglichen Vorzeichenkombinationen reproduziert werden, es weicht immer die Intensität der Linie bei 432.8 cm^{-1} oder die der Linie bei 833.4 cm^{-1} um mehr als eine Größenordnung ab. Dies läßt

die gute Übereinstimmung bei der yy-Polarisation als nur zufällig erscheinen.

Bei den longitudinalen B_1 -Phononen stimmten die bei den zwei verschiedenen Streuwinkeln (s. l.e) erhaltenen Werte gut überein. Nur die zusätzliche intensive Struktur bei 124 cm^{-1} zeigte abweichendes Verhalten.

Im B_2 -Spektrum sind 98 % der Intensität in der niederfrequenten Mode konzentriert, wenn auch ein Großteil davon vom Faktor $\frac{\tilde{n}+1}{\nu}$ herrührt (20mal größer bei 35 cm^{-1} als bei 200 cm^{-1}), so daß das Ramanstreuensorelement sogar kleiner ist als bei einigen A_1 - und B_1 -TO's.

Bei Rückstreuung mit einem Streuwinkel von 145° (innen) war die Intensität der niederfrequenten Mode relativ zu den übrigen B_2^t -Phononen um einen Faktor 2 - 3 geringer als für einen Streuwinkel von 134° , ähnlich bei Rückstreuung entlang der x+z-Richtung.

VI. DISKUSSION DER MEßERGEBNISSE FÜR DEN POLARITONENBE- REICH

1. s-Polaritonen

- a) Die reinen A_1 -Polaritonen in der xy-Ebene sind am leichtesten zu beobachten und zu interpretieren, denn sie haben die größte Intensität und alle 4 TO-LO-Paare konnten schon aus den Phononenspektren zugeordnet werden. Da an den vorhandenen Kristallproben Vorwärtsstreuung in der xy-Ebene nur für die y-Richtung möglich war, konnte xx- und zz-, nicht aber yy-Polarisation verwendet werden. Mit der fotografischen Methode wurde nur ein Polariton, das vom TO bei 607 cm^{-1} ausgeht, registriert. Mit fotoelektrischer Registrierung dagegen konnten alle Polaritonen beobachtet werden.

In Abbildung 22 ist eine Spektrenserie in der Streugeometrie $y\Delta x$ (zz) y wiedergegeben. (Hier und in den weiteren Abbildungen sind störende 'Gittergeister' nahe der Erregerlinie weggelassen und durch Punktieren des Untergrundes angedeutet.) Das hochfrequente Polariton, das vom TO bei 607 cm^{-1} zum LO bei 433 cm^{-1} läuft, hat für einen Streuwinkel von 3.8° (oberstes Spektrum) eine Wellenzahl von 573 cm^{-1} , für 0.3° dagegen 494 cm^{-1} (unterstes Spektrum). Es ist dabei in Frequenz und Linienform noch weit vom LO entfernt. Das ist auch nicht verwunderlich, wenn man die Größe des Wellenvektors betrachtet, die immerhin noch 7200 cm^{-1} beträgt (s. Abbildung 23). Daß die Linie bei 295 cm^{-1} ihre Form und Frequenz nicht ändert, ist wegen des geringen Abstandes und der ähnlichen Linienbreite des longitudinalen Phonons bei 295.4 und des transversalen bei 297.2 zu erwarten.

Das nächste Polariton hat einen Dispersionsbereich von 90 cm^{-1} zur Verfügung und ändert seine Linienform stark, denn es verbindet das 'stark gedämpfte' TO bei 283 cm^{-1} ($\gamma = 27\text{ cm}^{-1}$) mit dem kaum gedämpften

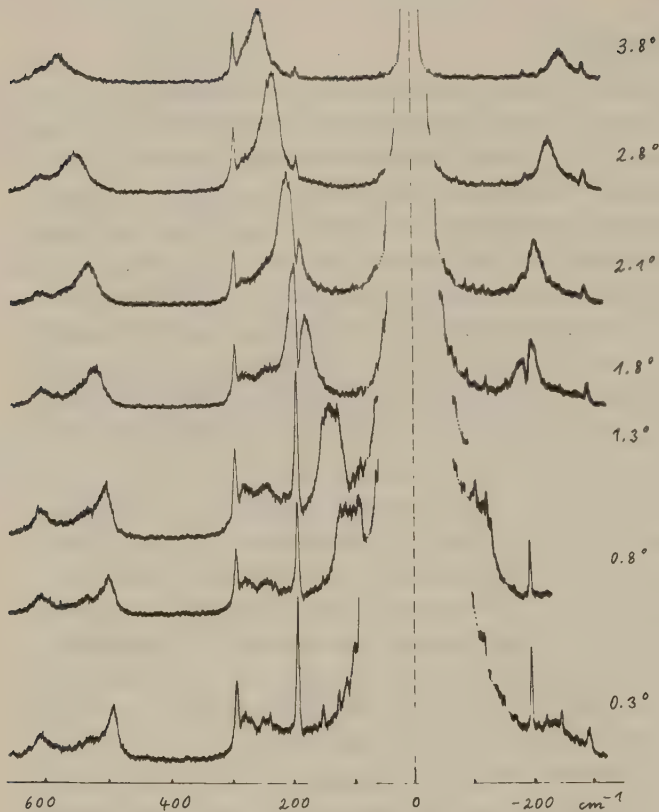


Abbildung 22: A_1 -Polaritonen, Streugeometrie $y+\Delta x$ (zz) y . Die Streuwinkel (im Kristall) sind rechts angegeben (s.a. /342, 79/).

LO bei 194 cm^{-1} ($\gamma = 1.8 \text{ cm}^{-1}$). Bei einem Streuwinkel von 4.5° beträgt die Wellenzahl 254 cm^{-1} und schon bei 1.3° erreicht sie die Position und die Linienform des LO's, die für kleinere Winkel unverändert beibehalten wird. Die doch merkliche Diskrepanz zur theoretischen Kurve für größere Winkel (10 cm^{-1}

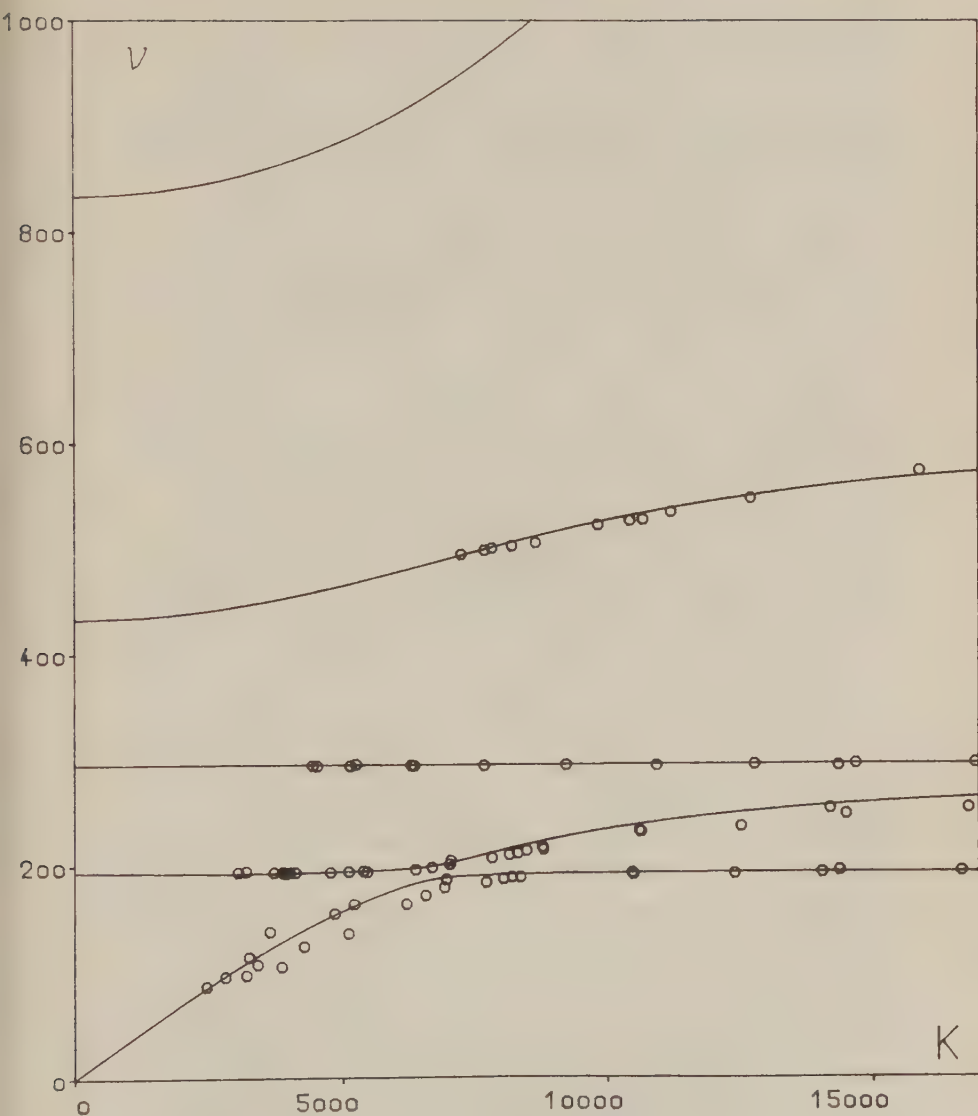


Abbildung 23: Theoretische Dispersionskurven der A_1 -Polaritonen mit experimentellen Werten für zz -Streuung (s.a. /78, 79, 343/).

für 4.5°) läßt anharmonische Kopplungseffekte vermuten. Die Intensität dieses Polaritons wird auf die schwache Linie bei 193 cm^{-1} übertragen, die sich für Winkel $\alpha_i < 2.2^\circ$ zu kleineren Wellenzahlen verschiebt, um schließlich für $\alpha_i < 0.6^\circ$ in der Flanke der Erregerlinie zu verschwinden. Die starke Linienverbreiterung ist wohl hauptsächlich instrumentell bedingt. Sie erschwert die Bestimmung des Linienmaximums und verursacht daher zusammen mit der nur bei starker Dispersion ins Gewicht fallenden Unsicherheit der k-Werte die große Streuung der Meßpunkte. Eine Bestimmung von ξ_3° aus der Steigung (Gleichung (46)) ist hier wesentlich ungenauer als aus der LST-Relation (Gleichung (42)). Für die beiden untersten Meßpunkte in Abbildung 23 wurde die Lage der Kristallprobe so verändert, daß nur ein Teil abgebildet wurde und so der Winkelfehler kleiner blieb. Damit zeigte noch für $\alpha_i = 0.7^\circ$ die Polaritonenlinie ein Maximum bei 96 cm^{-1} , für 0.6° dagegen war sie nur mehr als Schulter (etwa bei 87 cm^{-1}) in der Erregerlinienflanke zu erkennen.

Die gute Übereinstimmung der theoretischen Kurven mit den Meßwerten (Abbildung 23) bestätigt die in V. 1.a gegebene Zuordnung.

Registrierung mit xx-Polarisation zeigt ganz ähnliche Phänomene (Abbildung 24) wie zz-Polarisation. Die Linie bei 295 cm^{-1} ist viel schwächer als in den zz-Spektren, aber deutlicher als im xx-Phononenspektrum, wohl teils, weil sie nicht mehr von der Linie bei 283 cm^{-1} verdeckt wird, teils, weil im Polaritonenbereich auch der Photonenanteil zur Intensität beiträgt. Das starke Rauschen in den oberen 4 Spektren ist durch eine kleine Zeitkonstante bei der Registrierung bedingt. Das oberste Polariton verschiebt sich von 558 cm^{-1} bei 3.1° bis 497 cm^{-1} bei 0.4° . Das nächste Polariton hat bei 3.1° eine Wellenzahl von 238 cm^{-1} und erreicht bei 1.2° die LO-Position von 194 cm^{-1} . Das niederfrequente

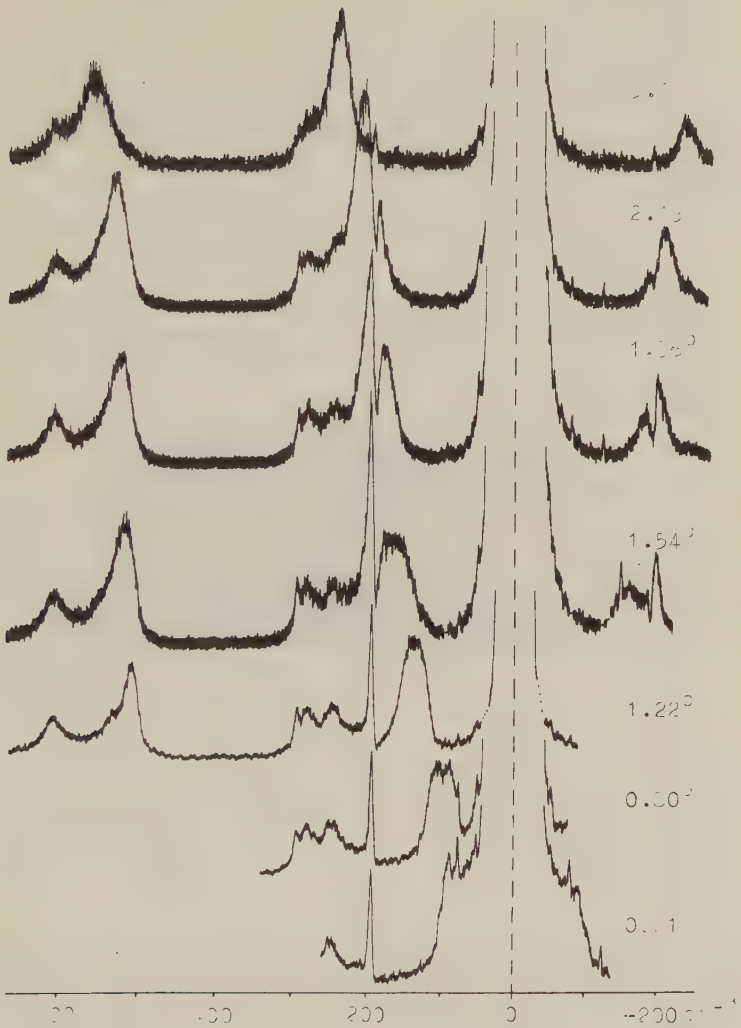


Abbildung 24: A_1 -Polaritonen, Streugeometrie $y+\Delta x$ ($x+\Delta y$ x) y , die 4 oberen Spektren wurden mit kleinerer Zeitkonstante registriert

Polariton beginnt bei 2.2° ($\nu = 187 \text{ cm}^{-1}$) nach unten zu wandern und ist bei 0.6° nur mehr als Schulter in der Erregerlinienflanke bei $70 - 80 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Alle Einzelheiten stimmen voll mit der Interpretation der zz-Spektren überein.

BOZINIS u. SCALABRIN /49/ haben die A_1 -Polaritonen bei Temperaturen von $25 - 160^\circ \text{ C}$ gemessen und aus der Steigung des untersten Zweiges ϵ_2° bestimmt. In /49/ ist ein ω -k-Diagramm mit einigen Meßpunkten bei Zimmertemperatur von $50 \text{ cm}^{-1} - 230 \text{ cm}^{-1}$ gezeigt, aber ohne Angabe der Streugeometrie (xx- oder zz-Streuung?) und ohne Vergleich mit theoretischen Kurven.

FUKUMOTO /126, 127/ hat die A_1 -Polaritonen mit yy-Polarisation für Winkel von $0.3 - 6.0^\circ$ gemessen. Seine Spektren sind wegen Untergrund und Rauschen etwas unübersichtlich, aber nicht so sehr, wie man nach den Phononenspektren (s. Abbildung 12) hätte befürchten können. Die Meßwerte zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven und mit unseren Ergebnissen. (Die Anpassung von ϵ^∞ an die Polaritonen-Meßwerte, die zu einer großen Abweichung von den direkt gemessenen Brechungsindizes führt, scheint allerdings unsinnig zu sein.)

- b) Die reinen B_1^t -Polaritonen lassen sich in der vz-Ebene in Vorwärtsstreuung in y-Richtung mittels der Tensorelemente xz und zx beobachten. Der großen Doppelbrechung wegen sind im ersten Fall (für Stokes-Streuung)

nur Ausbreitungsvektoren $k > 19000 \text{ cm}^{-1}$ bei Erregung mit $4416 \text{ \AA}$ und $k > 11000 \text{ cm}^{-1}$ bei Erregung mit $6471 \text{ \AA}$ erreichbar (s. Abbildung 5). Für zx -Streuung dagegen sind die Beobachtungsverhältnisse für $\nu > 400 \text{ cm}^{-1}$ sehr günstig, für $\nu = 700 \text{ cm}^{-1}$ bei Erregung mit $6471 \text{ \AA}$ oder $\nu = 1060 \text{ cm}^{-1}$ bei Erregung mit $4416 \text{ \AA}$ erreicht die Grenzgerade für Vorwärtsstreuung sogar $k = 0$. Daher ist der oberste Polaritonenzweig in weiten Wellenzahl-

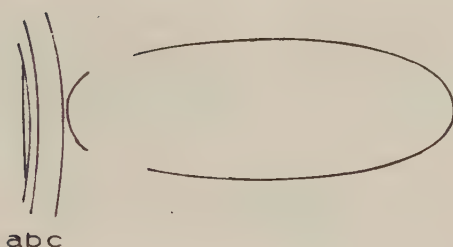
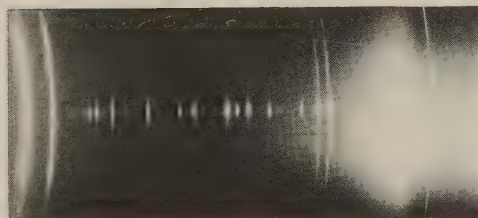


Abbildung 25: Fotografisch registriertes Spektrum der B_1^t -Polaritonen von $400 - 6100 \text{ cm}^{-1}$, Erregerwellenlänge $4416 \text{ \AA}$, Streugeometrie $y (zx) y+\Delta z$. a) B_1^t -Phonon bei 535 cm^{-1} mit Polariton, b) A_1^t -Phonon bei 607 cm^{-1} , c) B_1^l -Phonon bei 837 cm^{-1}

bereichen beobachtbar. Mit der dafür besonders gut geeigneten fotografischen Registriermethode konnte das Spektrum von Abbildung 25 (auf S. 167) gewonnen werden: Eine ovale Figur, deren zwei Schnittpunkte mit der Symmetrieachse, die der Vorwärtsstreuung entspricht, etwa bei 868 und 6040 cm^{-1} liegen. Die Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Spektrum von LiNbO_3 ist sehr stark; dort lagen die beiden Achsenschnittpunkte, mit derselben Anordnung registriert, bei 890 und 5100 cm^{-1} /339/. Eine weitere Übereinstimmung mit LiNbO_3 ist das Minimum der Intensität bei etwa 1350 cm^{-1} (LiNbO_3 : 1380 cm^{-1}), an der Stelle, wo sich mechanischer und elektromagnetischer Anteil der Polarisation gegenseitig kompensieren (s. dazu III. 1.). Die quantitative Auswertung, die von 868 bis 5626 cm^{-1} durchgeführt wurde, zeigt sehr gute Übereinstimmung mit der berechneten Dispersionskurve (Abbildung 26, s.a. /342, 78, 79/).

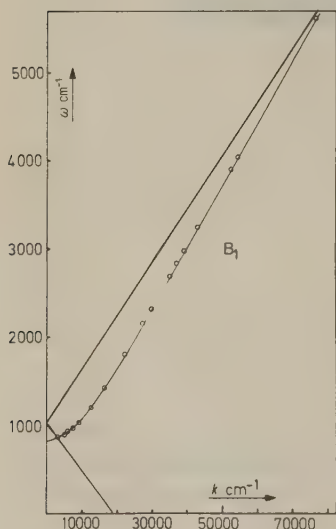


Abbildung 26: Vergleich von Meßwerten und theoretischer Dispersionskurve des obersten B_1^t -Polaritonen-zweiges

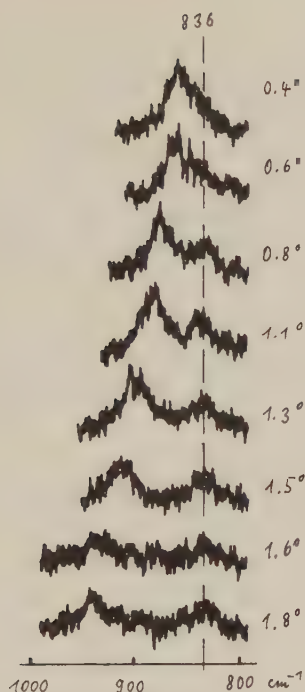


Abbildung 27: Spektren des obersten B_1 -Polaritonenzweiges, Streugeometrie $y+\Delta z$ ($z+\Delta y$ x) y , die gestrichelte Linie bezeichnet die Position des obersten B_1^1 -Phonons

Auch mit fotoelektrischer Registrierung konnte der oberste Polaritonenzweig im Wellenzahlbereich 848 bis 944 cm^{-1} registriert werden (Abbildung 27, s.a. /342/). Die Wellenvektoren reichen dabei von 2280 bis 7400 cm^{-1} und stimmen gut mit der theoretischen Kurve überein (s. Abbildung 31). Die übrigen B_1 -Polaritonen sind deutlich schwächer

als die totalsymmetrischen und zeigen weniger auffallende Veränderungen (Abbildung 28). Ein ziemlich schwaches Polariton geht vom TO bei 535 cm^{-1} aus, es konnte für Wellenzahlen von 498 bis 429 cm^{-1} registriert werden. Die Wellenzahl des nächsten LO's, die ja nicht direkt gemessen werden konnte, läßt sich daraus zu etwa 410 cm^{-1} extrapolieren (s. Abbildung 31).

Im niederfrequenten Bereich fällt sofort die starke Asymmetrie zwischen Stokes- und Antistokes-Polaritonen auf. Sie ist durch die Doppelbrechung verursacht: Bei zx -Streuung ist für kleine ν $k_s > k_i$, da $n_x > n_z$; für endliche Ramanverschiebung nimmt bei Stokes-Streuung die Differenz zwischen k_s und k_i ab, bei Antistokes-

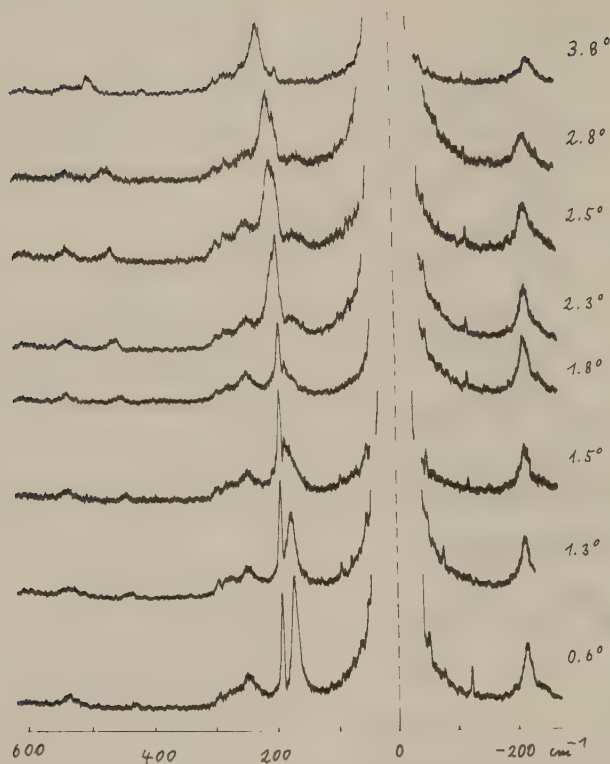


Abbildung 28: Spektren der B_1 -Polaritonen, Streugeometrie $y+\Delta z$ ($z+\Delta y$ x) y (s.a. /342, 78/).

Streuung weiter zu. Daher sind bei gleichem Streuwinkel die Polaritonen-Wellenvektoren für Stokes-Streuung wesentlich kleiner als für Antistokes-Streuung. Bei xz -Streuung ist es gerade umgekehrt: in Abbildung 29, die mit dieser Polarisation registriert wurde, sind die Wellenvektoren, und damit auch die Frequenzen, der Antistokes-Polaritonen kleiner. Mit xz -Streuung kann man daher bei Stokes-Polaritonen größere Wellenvektoren

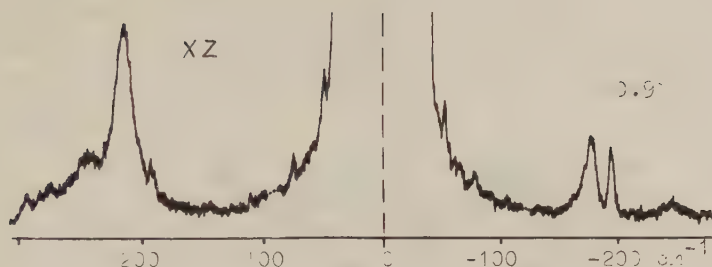


Abbildung 29: Spektrum der B_1 -Polaritonen in der Streugeometrie $y+\Delta z$ (xz) y , Streuwinkel $\alpha_i = 0.9^\circ$

erreichen, die für xz -Streuung außerhalb des Streuwinkelbereichs der Apparatur liegen. Das Polariton, das vom Phonon bei 248 cm^{-1} ausgeht, hatte mit xz -Polarisation und einem äußeren Streuwinkel von 9.8° ($\alpha_i = 4.5^\circ$) eine Wellenzahl $\nu = 225 \text{ cm}^{-1}$ und einen Wellenvektor $k = 18285 \text{ cm}^{-1}$, mit xz -Polarisation dagegen beim gleichen äußeren Streuwinkel (entspricht hier $\alpha_i = 4.3^\circ$) $\nu = 231 \text{ cm}^{-1}$ und $k = 21320 \text{ cm}^{-1}$. Dieses Polariton erreicht für $\alpha_i \leq 1.2^\circ$ ($k < 9000 \text{ cm}^{-1}$) die Position des LO's bei 192.2 cm^{-1} und wird auch sehr schmal. Die schwache Linie bei 192 cm^{-1} (im obersten Spektrum von Abbildung 28) wird für kleinere Winkel vom anderen Polariton verdeckt, taucht dann für $\alpha_i \leq 2.1^\circ$ in der Flanke bei etwas niedrigeren Wellenzahlen wieder auf, gewinnt an Intensität und verschiebt sich für $\alpha_i = 0$ bis 171 cm^{-1} ($k = 8090 \text{ cm}^{-1}$). Da die Verschiebung bei kleinen Winkeln nur mehr gering war ($< 1 \text{ cm}^{-1}$ für $\alpha_i = 0$ bis 0.4°) und auch eine Linienverbreiterung, wie sie beim untersten totalsymmetrischen Polariton auftrat, ausblieb, wurde zunächst vermutet /342/, daß hier nicht der unterste Zweig vorliegt und daß das fehlende TO-LO-Paar bei tieferen Frequenzen zu suchen ist.

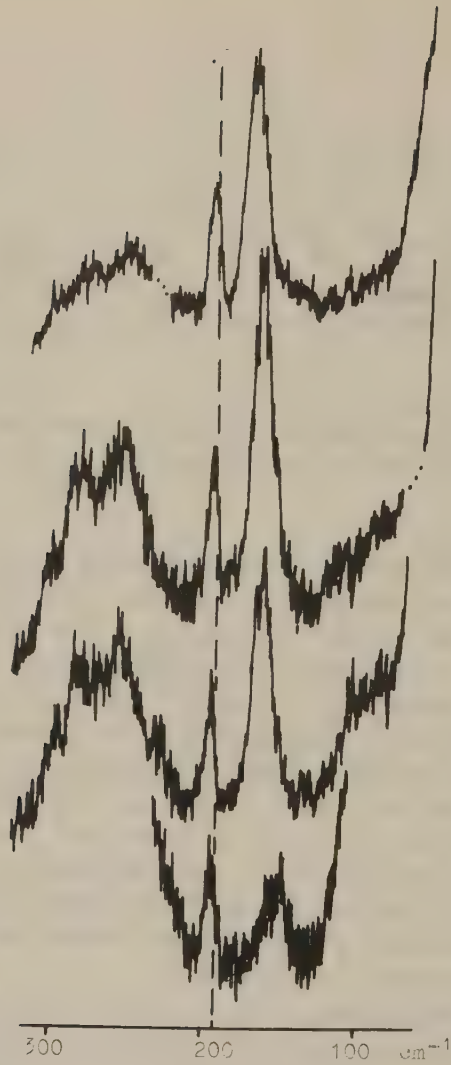


Abbildung 30: Spektren der B_1 -Polaritonen (unterer Frequenzbereich), Erregerlinie $6764 \text{ \AA}$, Streugeometrien: oberes Spektrum $y+\Delta z$ ($z+\Delta y$ x) y mit Streuwinkel $\alpha_i = 0.4^\circ$; bei den mittleren beiden Spektren ist der Kristall um die x -Achse um 20° gedreht, Streuwinkel 0.7° bzw. 0° ; unteres Spektrum: Kristalldrehung 45° , Streuwinkel 0° , die gestrichelte Linie bezeichnet das B_1 -LO bei 192 cm^{-1} .

Wegen der kleineren Doppelbrechung kann man bei Erregung mit $6764 \text{ \AA}$ kleinere Wellenvektoren im unteren Frequenzgebiet erreichen (Abbildung 30). Das Signal-Rausch-Verhältnis wird allerdings durch die geringere Laserleistung und spektrale Empfindlichkeit deutlich schlechter.

Für $\alpha_1 = 0.4^\circ$ ist die Polaritonenwellenzahl 169 cm^{-1} ($k = 7700 \text{ cm}^{-1}$, oberes Spektrum in Abbildung 30), für direkte Vorwärtsstreuung 166 cm^{-1} ($k = 7595 \text{ cm}^{-1}$). Um die Doppelbrechung noch weiter zu verringern, wurde der Kristall um die x-Achse gedreht. Dadurch vergrößert sich der Brechungsindex für das Erregerlicht. Bei 20° Drehung erreicht das Polariton für direkte Vorwärtsstreuung $\nu = 161 \text{ cm}^{-1}$ und $k = 7340 \text{ cm}^{-1}$ (zweitunterstes Spektrum in Abbildung 30). Bei Drehung um 45° , wobei die Reflexionsverluste an den Kristalloberflächen stark ansteigen, hat das Polariton schließlich eine Wellenzahl von 152 cm^{-1} bei einem k-Vektor von 6409 cm^{-1} (unterstes Spektrum von Abbildung 30), und es ist auch deutlich verbreitert.

Der Vergleich mit den theoretischen Kurven in Abbildung 31 wurde für zwei verschiedene Zuordnungen durchgeführt; die gestrichelten Kurven resultieren aus einem TO-LO-Paar bei $120/128 \text{ cm}^{-1}$, die durchgezogenen wurden stattdessen mit einem LO und TO bei 269 und 270 cm^{-1} gerechnet, während die übrigen 3 Phononenaare ungeändert blieben. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist recht gut. Die untersten Meßpunkte stimmen besser mit der Kurve als unterstem Polaritonenzweig überein, wenn auch das TO-LO-Paar bei 120 cm^{-1} nicht ganz auszuschließen ist. Da jedoch bei 120 cm^{-1} und darunter auch für die kleinsten erreichbaren k-Werte keine Linie festgestellt werden konnte, sind die fehlenden Phononen wahrscheinlicher bei 270 cm^{-1} zu suchen. Dort ist undeutlich eine Struktur zwischen den beiden 'durchschlagenden' bzw. durch Rück-

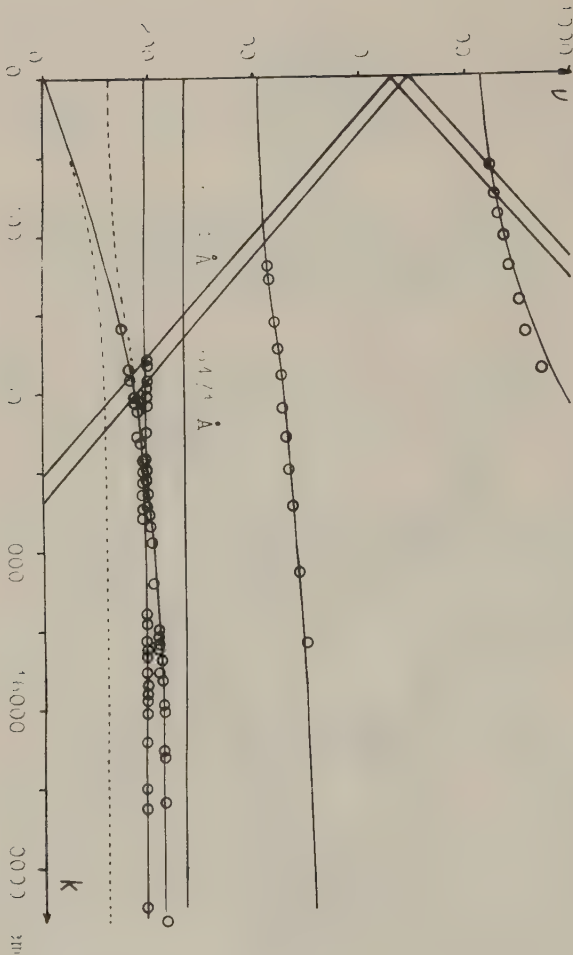


Abbildung 31: Dispersionskurven der B_1^t -Polaritonen mit Meßwerten. Die gestrichelten Kurven würden bei einem TO+LO-Paar bei $120/128 \text{ cm}^{-1}$ gelten. Zusätzlich eingezeichnet ist die Grenzgerade für 6471 Å und für 6764 Å (s.a. /343, 78, 79/).

streuung entstehenden Phononenlinien bei 297 und 248 cm^{-1} zu sehen, die allerdings keine eindeutigen Veränderungen zeigt und die auch von den A_1 - und A_2 -Phononen bei 282 cm^{-1} herrühren könnte.

B_1 -Polaritonen wurden auch von FUKUMOTO /126, 127/ in der Streugeometrie $y(zx) y+\Delta z$ bei Erregung mit einem He-Ne-Laser (6328 Å) gemessen, und zwar für Streuwinkel von 0.6° bis 7.9° . Der oberste Zweig wurde nicht beobachtet, der unterste nur für Winkel zwischen 0.6° und 1.1° . Die Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven ist sehr gut, jedoch wurde wie bei den A_1 -Polaritonen ε^∞ angepaßt.

In /126, 127/ wird das 'Fehlen' des untersten B_1 - und A_1 -Polaritonenzweiges für große k -Werte wie folgt begründet: Im flachen Teil der Dispersionskurve trägt nur der mechanische Anteil bei, im gekrümmten dagegen auch der elektromagnetische. Die elektrooptischen Koeffizienten sind in KNbO_3 ziemlich groß, so daß hier die Intensität ansteigt (die Intensitätsformel in /126, 127/ gilt allerdings nur für zweiatomige Kristalle).

Dagegen ist zu sagen, daß auch der atomare Verschiebungstensor in KNbO_3 große Komponenten hat, wie die starken Phononenspektren zeigen. Daher kann nicht allgemein vom Überwiegen des elektromagnetischen Anteils ausgegangen werden, was auch die Berechnungen der LO-Intensitäten bestätigen (V. 4.). Außerdem können sich im Polaritonenbereich die beiden Anteile ebenso subtrahieren wie addieren.

Auch vom Experiment her ist diese Ansicht nicht zu begründen. In unseren Messungen konnten diese beiden unteren Zweige ohne Schwierigkeiten über den ganzen Bereich beobachtet werden (s. Abbildung 23, 31). Auch FUKUMOTO hat z.B. einen ganz flachen B_2 -Polaritonenzweig für große k beobachtet. Wo ohne große Streuwinkel größere k -Vektoren zu erreichen sind, wie bei xz -Polarisation, ist keinerlei Abnahme der Intensität

zu bemerken. So scheinen eher größere Streuwinkel experimentelle Probleme aufzuwerfen als größere Wellenvektoren, einesteils wegen der erhöhten Reflexion an den Kristallflächen (60 % für einen Streuwinkel von 7.9° , anstatt 15 % für 0°), zum anderen wegen der schwierigeren Streulichtabbildung.

Davon abgesehen ist natürlich unbestritten, daß gerade schwache Phononen im Polaritonenbereich verstärkt werden können, aber nicht in erster Linie der elektrooptischen Koeffizienten wegen, sondern wegen der Kopplung aller Phononen (s. z.B. Gleichung (66)), was gerade in der Formel in /126, 127/ nicht zum Ausdruck kommt.

- c) Für die B_2 -Polaritonen bietet sich Vorwärtsstreuung in x-Richtung an (Streugeometrie $x+\Delta z$ (zy) x), die aber mit unseren Kristallproben nicht möglich war. In unserer Streugeometrie $x+z$ ($x-z$ y) $x+z$ verliert man zwar die Hälfte der Intensität (da nur die zy-Komponente zum B_2 -Spektrum beiträgt), kommt aber wegen der niedrigeren Doppelbrechung zu kleineren Wellenvektoren.

Mit fotografischer Registrierung ergibt auch der oberste B_2 -Polaritonenzweig eine ovale Figur (Abbildung 32 auf S. 177), deren hochfrequenter Achsenschnittpunkt bei 4956 cm^{-1} liegt. Der andere Schnittpunkt in der Nähe des obersten LO's (er müßte bei etwa 880 cm^{-1} liegen) kann nicht beobachtet werden, da hier die Intensität stark abnimmt. Die niedrigste noch beobachtete Wellenzahl des Polaritons war 974 cm^{-1} . So könnte ein Minimum der Intensität bei etwa 900 cm^{-1} liegen. Ein mit größerer Dispersion aufgenommenes Spektrum ist in

Abbildung 33 wiedergegeben. Die Unsymmetrie der Intensität ist wahrscheinlich experimentell bedingt.

Ein Vergleich mit der theoretischen Dispersionskurve (Abbildung 34) zeigt gute Übereinstimmung im ganzen Bereich. Fotoelektrisch konnte der oberste Zweig wegen seiner geringen Intensität bei niedrigen Frequen-

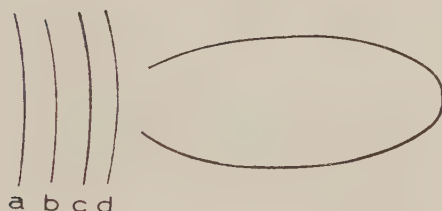
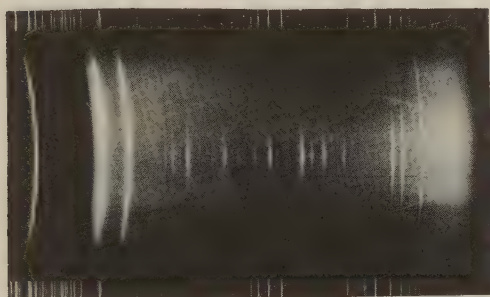


Abbildung 32: Fotografisches Spektrum der B_2 -Polaritonen, Streugeometrie $x+z$ ($z-x$ y) $x+z$, Ablenkung des Streulichts: oben auf die x -Achse zu, unten auf die z -Achse zu. Die Linien: a) Erregerlinie = $4416 \text{ \AA}$, b) A_2 -Phonon 282 cm^{-1} , c) A_1^t -Phonon 607 cm^{-1} , d) B_2^1 -Phonon 833 cm^{-1}

zen nicht beobachtet werden. Die Übersichtsspektren der phononartigen B_2 -Polaritonen (Abbildung 35) zeigen kaum Änderungen. Daher ist es schwierig, die Streulichtabbildung optimal für Polaritonen zu justieren.

Der einzige Zweig mit großer beobachtbarer Dispersion läuft vom TO bei 514 cm^{-1} zu kleineren Wellen-

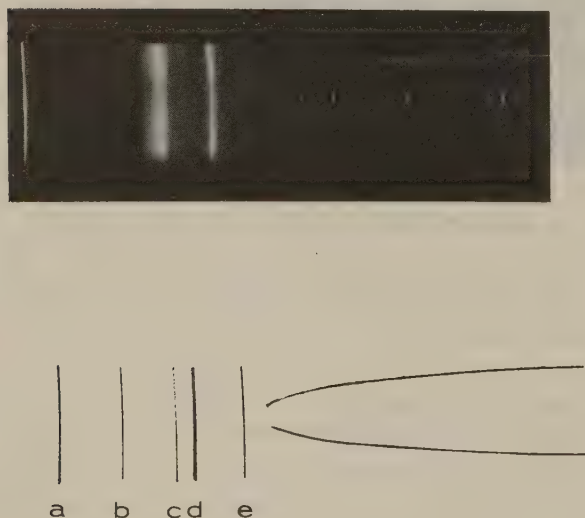


Abbildung 33: Fotografisches Spektrum der B_2 -Polaritonen, große Dispersion. Streugeometrie $x+z$ ($z-x$ y) $x+z$). Nach oben Streulichtablenkung auf z -Achse, nach unten auf x -Achse zu. a) Erregerlinie 4416 Å , b) A_2 -Phonon 282 cm^{-1} , c) B_2^t -Phonon 514 cm^{-1} , d) A_1^t -Phonon 607 cm^{-1} , e) B_2^l -Phonon 833 cm^{-1}

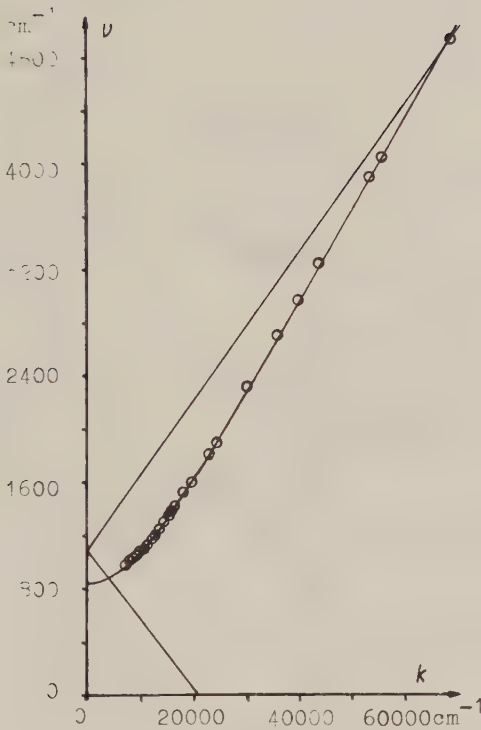


Abbildung 34: Dispersionskurve und Meßwerte des obersten B_2 -Polaritonen-zweiges, eingezeichnet ist die Grenzgerade für 4416 Å Erregerwellenlänge und z-x, y-Polarisation (s.a. /78, 79/)

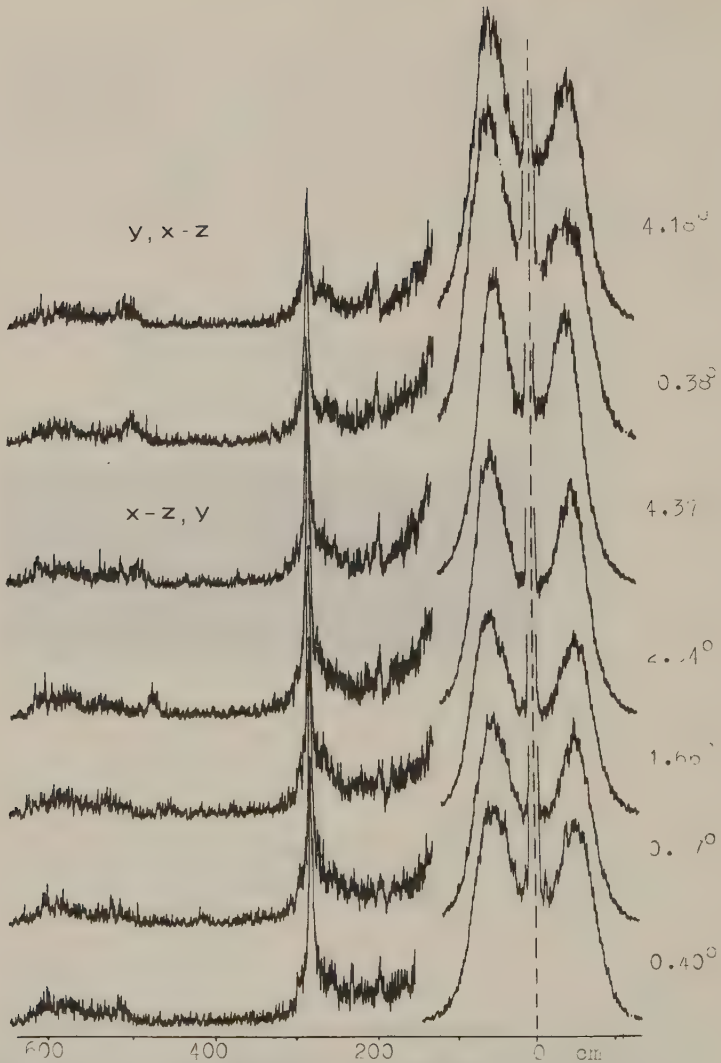


Abbildung 35: Übersichtsspektren der B_2 -Polaritonen; Streugeometrie $\Delta z + (x+z)$. (($x-z$)+ Δx y) ($x+z$), für die oberen zwei Spektren ist die Polarisation y ($x-z$). Für die niederfrequente Linie war die Verstärkung um einen Faktor 8 (obere zwei Spektren: Faktor 4) geringer.

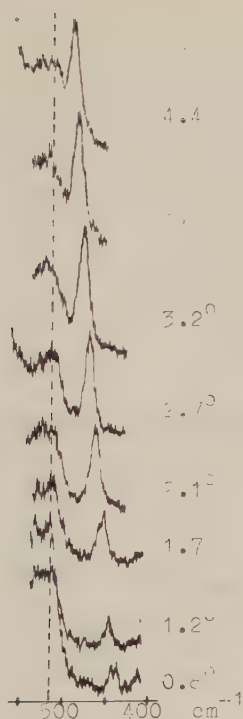


Abbildung 36: B_2 -Polariton bei 500 cm^{-1} ; Streugeometrie $\Delta z + (x+z) ((x-z)y) (x+z)$ spektrale Spaltbreite 4 cm^{-1} . Die gestrichelte Linie gibt die Position des TO's bei 514 cm^{-1} an (s.a. /343/).

zahlen. Er ist so schwach, daß er in Abbildung 35 kaum zu sehen ist. Im 2. Spektrum von unten beträgt seine Wellenzahl 443 cm^{-1} und sein Wellenvektor 4230 cm^{-1} , bei einem Streuwinkel von 4.4° (5. Spektrum von unten) dagegen 492 cm^{-1} und 16610 cm^{-1} . Die beiden oberen Spektren wurden mit $y (x+z)$ -Polarisation registriert, so daß die Polaritonen-Wellenvektoren noch größer sind, nämlich

17700 und 23730 cm^{-1} für Wellenzahlen von 495 und 498 cm^{-1} . Mit einer spektralen Spaltbreite von 4 cm^{-1} und langsamerer Registriergeschwindigkeit konnten Spektren von wesentlich besserer Qualität erhalten werden (Abbildung 36). Die kleinste gemessene Wellenzahl ist 441 cm^{-1} für einen Streuwinkel von 0.6° . Durch Vergleich mit gerechneten Kurven konnte die LO-Frequenz, die nicht direkt zu messen war, zu $428 - 430 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden (Abbildung 37).

Die lagekonstante schmale Linie bei 282 cm^{-1} in Abbildung 35 ist das unpolare A_2 -Phonon, das aufgrund der Polarisationskomponente xy erscheint. Das Polariton des B_2 -Phonons bei 197 cm^{-1} zeigt innerhalb der

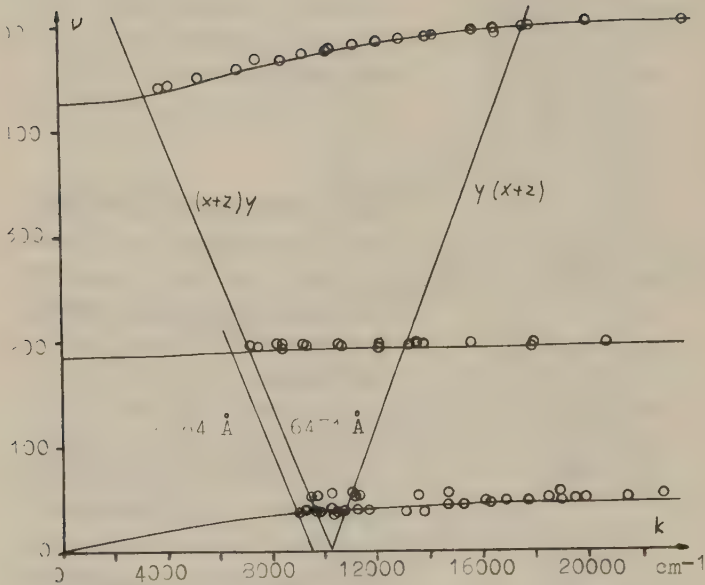


Abbildung 37: Vergleich von theoretischen Kurven und Meßpunkten der B_2 -Polaritonen. Die Grenzgeraden zu kleineren Wellenvektoren hin gelten für $(x+z)$ y -Polarisation, diejenige bei größeren Wellenvektoren für y $(x+z)$ -Polarisation (s.a. /343, 78, 79/)

Meßgenauigkeit keine systematische Verschiebung und liegt immer bei $192 - 196 \text{ cm}^{-1}$. Bei Registrierung mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis (Abbildung 38) nimmt die Intensität für kleinere k ab und es zeigt sich deutlicher die Interferenz mit der benachbarten starken Linie. Wegen dieser Kopplung ist ein direkter Vergleich mit den theoretischen Kurven und eine Extrapolation auf die LO-Frequenz hier nicht sinnvoll.



Abbildung 38: B_2 -Polariton bei 195 cm^{-1} ; Streugeometrie $\Delta z + (x+z) ((x-z)y) x+z$, spektrale Spaltbreite 4 cm^{-1} . Die gestrichelte Linie gibt die Position des TO's bei 197 cm^{-1} an. Die beiden unteren Spektren wurden mit gleichem Streuwinkel, nur mit verschiedener Justierung der Streulichtabbildung registriert

Die beiden untersten Spektren in Abbildung 38 wurden mit gleichen Registrierdaten, nur mit anderer Justierung der Abbildung aufgenommen. Die starke Änderung der Linienform (vielleicht durch stärkere Untergrundintensität bedingt) läßt große Schwierigkeiten für eindeutige Vergleiche mit theoretischen Profilen erwarten.

Noch unübersichtlicher ist die Situation bei der niederfrequenten Linie. Während in Rechtwinkel- und Rückstreuung das Linienmaximum bei 37 cm^{-1} lag, liegt es in allen

Spektren mit Wellenvektoren $k = 14000 - 23000 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich höher (s. den Vergleich in Abbildung 39), und zwar zwischen 44 und 56 cm^{-1} . Auch das Linienprofil ist etwas verändert (stärkerer Abfall zur Erregerlinie hin), so daß es kleinerer Dämpfung entspricht. Beide



Abbildung 39: Vergleich der Position der niederfrequenten B_2 -Linie im Phononen- und Polaritonenbereich. Erregerlinie $5145 \text{ \AA}$. Streugeometrien oben: $\Delta x + (x-z) \cdot ((x+z)y) \cdot x-z$, Streuwinkel 3.1° , $k \approx 21400 \text{ cm}^{-1}$, unten: $(x+z) \cdot ((x-z)y) \cdot (z-x)$, $k \approx 402000 \text{ cm}^{-1}$

Effekte sind nach der Theorie für stark 'zeitlich' gedämpfte Polaritonen zu erwarten (s. II. 6.a).

In Abbildung 40 sind 3 Spektrenserien wiedergegeben, die mit 3 verschiedenen Erregerlinien registriert wurden. Bei Erregung mit $5145 \text{ \AA}$ (Abbildung 40a) nimmt die Wellenzahl von 54 auf 45 cm^{-1} ab, wenn sich der Wellenvektor von 21450 auf 14700 cm^{-1} verringert. In Abbildung 40b, wo die Kr-Erregerlinie bei $6471 \text{ \AA}$ benutzt wurde, zeigt sich eine starke Änderung der Linienform für kleinere Streuwinkel, die allerdings nicht in allen Spektren auftrat. Im obersten Spektrum ($k = 18850 \text{ cm}^{-1}$) liegt das Linienmaximum bei 55 cm^{-1} , im untersten ($k = 9700 \text{ cm}^{-1}$) bei 37 cm^{-1} . Für die langwelligste Erregerlinie bei $6764 \text{ \AA}$ schließlich (Abbildung 40c) bleibt das Linienmaximum innerhalb der Meßgenauigkeit konstant bei $35 - 37 \text{ cm}^{-1}$ für Wellenvektoren von 9000 bis 13850 cm^{-1} (durch die Verbreiterung der Erregerlinie für kleine Streuwinkel wird in Abbildung 40c eine Verschiebung vorgetäuscht).

Insgesamt sind die meisten Meßpunkte mit der ohne Dämpfung gerechneten Dispersionskurve für die Phononenwellenzahl von 50 cm^{-1} verträglich (Abbildung 37). Besonders für kleinere Wellenvektoren streuen jedoch die Werte so stark, daß keine gesicherte Aussage möglich ist. Inwieweit die Messungen mit einer Interpretation der Linie als Kopplung von Phonon und Debye-Relaxation übereinstimmen, müßte gesondert untersucht werden.

FUKUMOTO /126, 127/ gibt für die B_2 -Polaritonen Dispersionskurven und Meßpunkte für Streuwinkel von 0.3° bis 6° an (leider keine Spektren), die mit unseren etwa übereinstimmen. Wegen der größeren Doppelbrechung (Streugeometrie $x(z)y$ $x \rightarrow \Delta z$) konnte er jedoch keine kleinen Wellenvektoren erreichen (z.B. für das Polariton bei 500 cm^{-1} minimales $k = 9110 \text{ cm}^{-1}$ in /126/, dagegen $k = 3840 \text{ cm}^{-1}$ in dieser Arbeit).

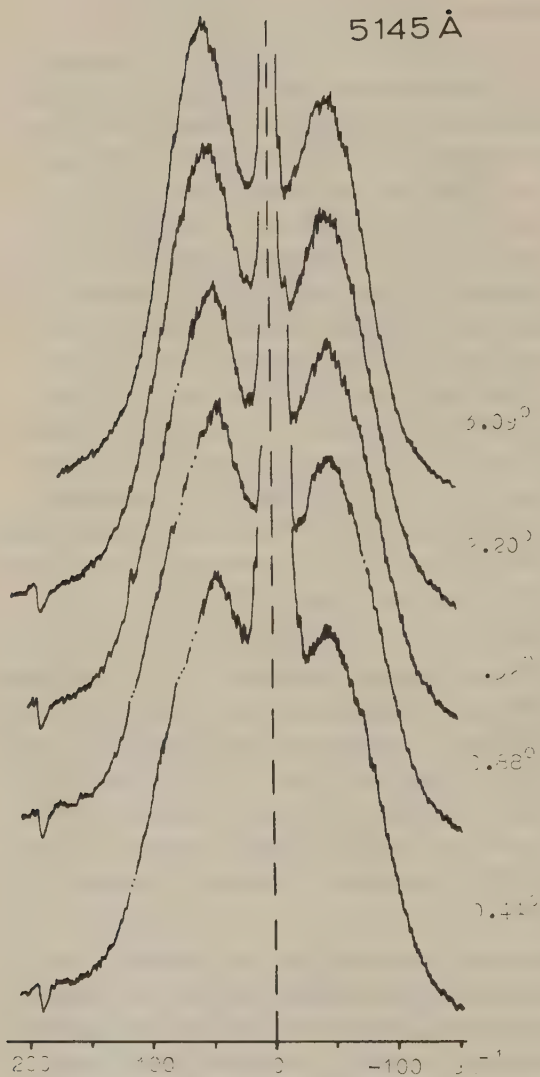
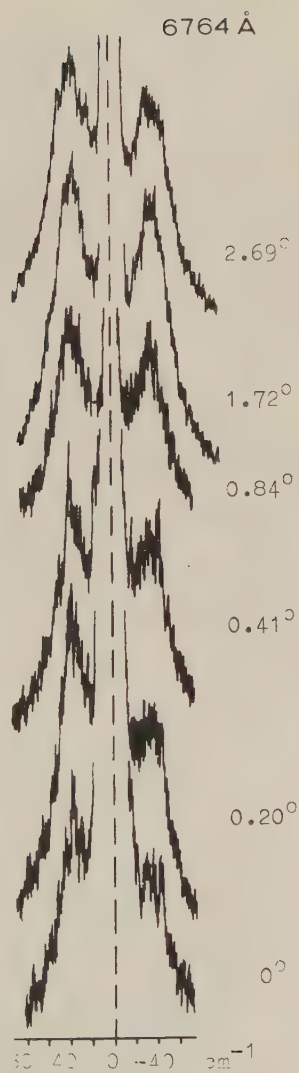
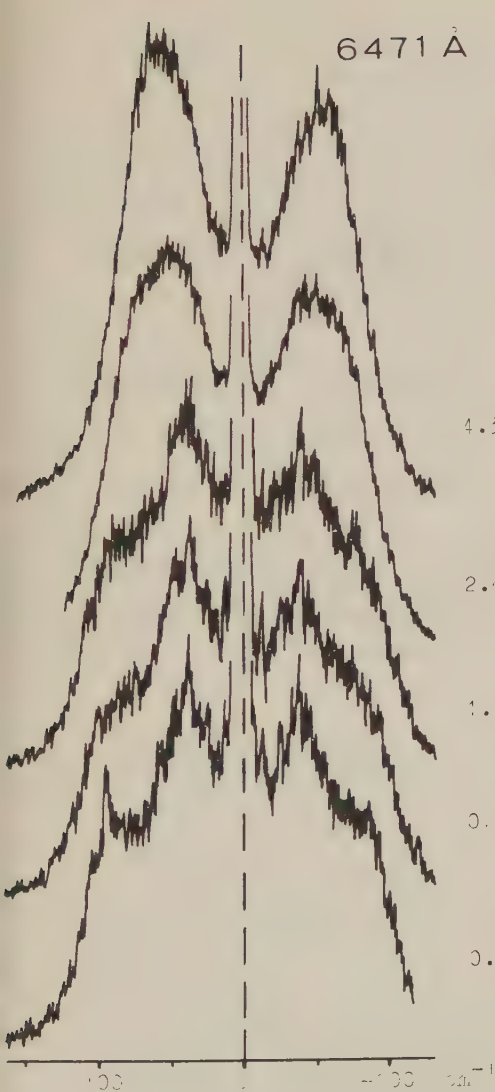


Abbildung 40: Spektrenserien der niederfrequenten B_2 -
 Linie a) Erregerlinie 5145 Å, b) Erregerlinie 6471 Å,
 c) Erregerlinie 6764 Å



2. p-Polaritonen

Da sich bei den in der Streuebene polarisierten Polaritonen Richtungsdispersion und Betragsdispersion überlagern, ist die Interpretation und vor allem der quantitative Vergleich mit der Theorie (s. III 7.) schwieriger als bei den s-Polaritonen. Wahrscheinlich deshalb wurden bisher solche Messungen noch nicht durchgeführt. Auch für die vergleichbaren außerordentlichen Polaritonen in mehratomigen einachsigen Kristallen wurde der quantitative Vergleich nur für 2 Zweige in LiNbO_3 durchgeführt /260, 75/.

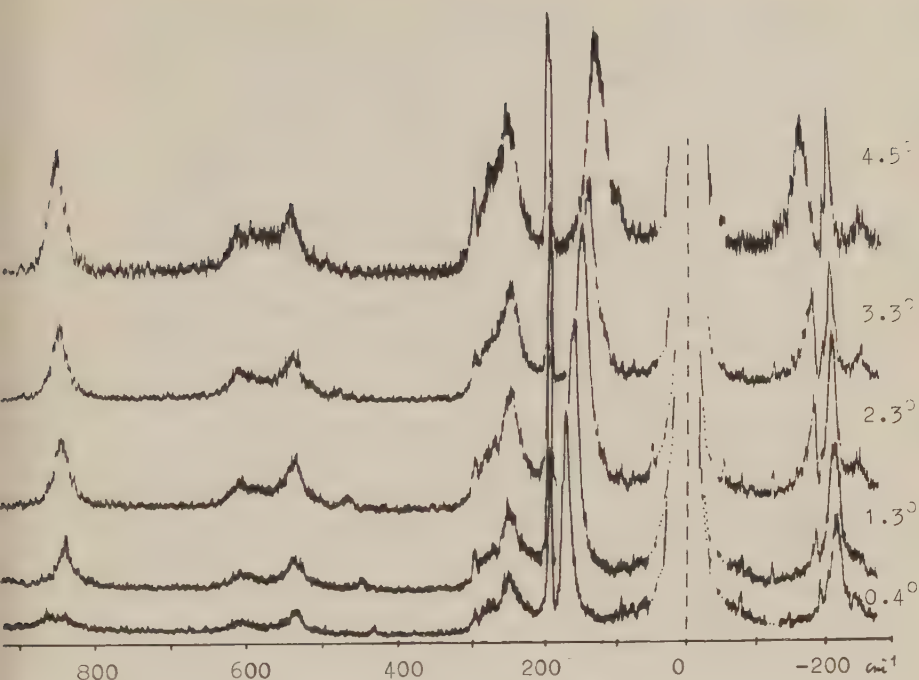
Andererseits können die p-Polaritonen zur Bestätigung der Zuordnung beitragen, da bei ihnen jeweils 2 Symmetrierassen beteiligt sind.

a) Streuebene = xy-Ebene

Mit den zur Verfügung stehenden Kristallproben konnten die p-Polaritonen in der xy-Ebene, die gemischte B_1 - B_2 -Symmetrie besitzen, nur in der Streugeometrie $\Delta x+y$ (zx) y beobachtet werden. Dabei tritt durch das 'Polarisationsfilter' zx nur der B_1 -Anteil der Intensität in Erscheinung.

Der oberste Zweig konnte in gleicher Weise wie die reinen B_1 -Polaritonen photographisch beobachtet werden; es waren auch keine merklichen Unterschiede in der Form der Dispersionskurve vorhanden. Nur die Intensität war in der niederfrequenten Hälfte der 'Ellipse' deutlich geringer wegen des großen B_2 -Anteils.

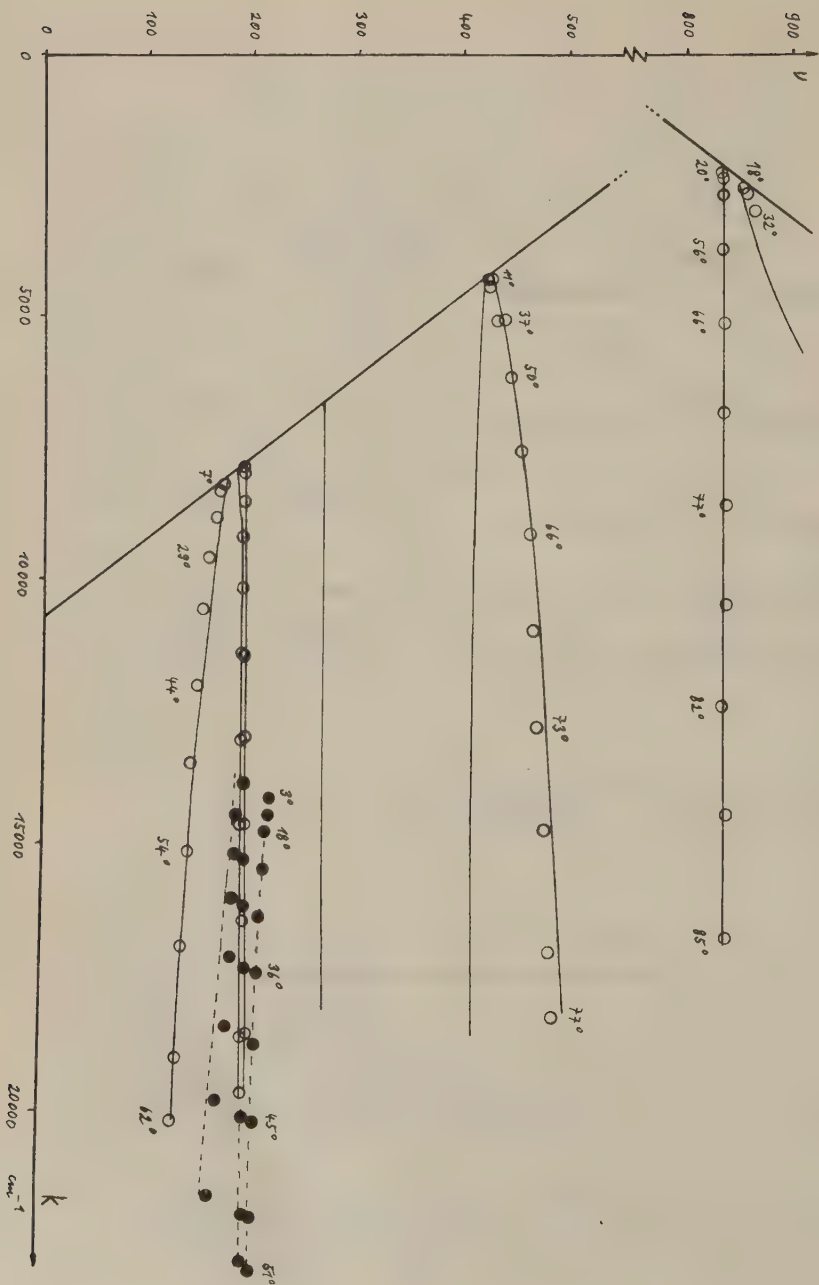
In Abbildung 41 sind photoelektrisch registrierte Übersichtsspektren wiedergegeben. Im untersten Spektrum ist neben der hochfrequenten LO-Linie der oberste Polaritonzweig sichtbar, für den so auch photoelektrisch einige Meßpunkte gewonnen werden konnten. Die 'LO-Linie' daneben, die natürlich teilweise transversalen Charakter hat, zeigt kaum Dispersion; die kleine



Abbildungung 41: Spektren der p-Polaritonen in der xy-Ebene ($B_1 - B_2$), Streugeometrie $\Delta x + y$ (zx) y (s.a. /79/).

Verschiebung ($837 \rightarrow 834 \text{ cm}^{-1}$) bestätigt jedoch, daß das B_2 -LO um einige Wellenzahlen tiefer liegt als das B_1 -LO. Die Intensität nimmt bei Annäherung an die Vorwärtsstreuung stark ab, da dort der Polaritonenwellenvektor nur mehr kleinere Winkel mit der y-Achse einschließt (s. die Parameterwerte in Abbildung 42) und damit der B_2^1 -Charakter überwiegt.

Die beiden Linien bei 530 und 600 cm^{-1} stammen wohl aus dem durch den Rückreflex erregten Spektrum. Ein schwaches Polariton läuft von 487 bis 429 cm^{-1} ,



in Übereinstimmung mit der Theorie (s. Abbildung 42). Dagegen konnte der nächste Polaritonen-zweig zwischen 410 und 420 cm^{-1} wegen seiner geringen Intensität nicht aufgefunden werden. Auch der Zweig bei 270 cm^{-1} ist im Gewirr der 'durchschlagenden' Linien nicht eindeutig zu identifizieren. In der Umgebung der Erregerlinie fällt wieder die starke Asymmetrie des Stokes- und Anti-Stokes-Bereiches auf. Hier ist sie aber nicht nur durch die unterschiedliche Größe von k , sondern auch durch die andere Richtung des Wellenvektors bedingt, so daß verschiedene Dispersionskurven für Stokes- und Anti-Stokes-Streuung entstehen.

Beim untersten Zweig überwiegt die Richtungsdispersion gegenüber der Betragsdispersion; daher verschiebt sich die Linie für kleinere k zu größeren Wellenzahlen. Für die Stokes-Linie ist der Winkel zwischen y -Achse und k größer, so daß sie sich mehr zum B_2 -TO bei 50 cm^{-1} hin verschiebt, nämlich bis 125 cm^{-1} , während die niedrigste Anti-Stokes-Wellenzahl 162 cm^{-1} beträgt (s. auch die Schemazeichnung Abbildung 1). Die kleine Diskrepanz der Anti-Stokes-Werte zur theoretischen Kurve, die mit $\nu^1 = 185 \text{ cm}^{-1}$ gerechnet wurde, läßt auf eine LO-Wellenzahl von etwa 188 cm^{-1} schließen.

Abbildung 42: Meßpunkte und theoretische Kurven der p -Polaritonen in der Streugeometrie $\Delta x+y$ (zx) y . Ausgezogene Linien und weiße Punkte: Stokes-Streuung, gestrichelte Linien und schwarze Punkte: Anti-Stokes-Streuung (s.a. /343, 79/). Als Parameterwerte eingetragen sind die Winkel zwischen y -Achse und Polaritonenwellenvektor.

Die übrigen beiden Linien um 200 cm^{-1} wurden auch mit höherer Auflösung registriert. Im Anti-Stokes-Bereich (Abbildung 43) sieht man eine breite Linie, die

für 'kleine' k
($k = 14000\text{ cm}^{-1}$)
bei 218 cm^{-1} und
für große Wellenvektoren ($k = 23000\text{ cm}^{-1}$) bei 201 cm^{-1} liegt, bei der also

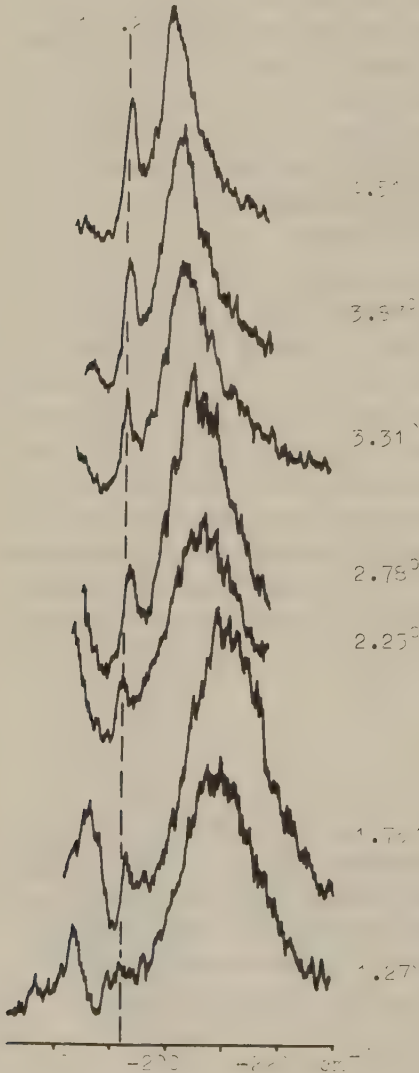


Abbildung 43: Spektren der p-Polaritonen in der xy-Ebene mit hoher Auflösung, Anti-Stokes-Bereich um -200 cm^{-1} , die gestrichelte Linie bezeichnet die Wellenzahl des B_1 -LO's 192.2 cm^{-1} .

auch die Richtungsdispersion überwiegt. Die schmale Linie dagegen bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit lagekonstant bei $192 - 194\text{ cm}^{-1}$. Für $\vec{k} \parallel x$ schneidet der B_2 -Polaritonenzweig, der von 185 bis 197 cm^{-1} läuft, das B_1 -LO bei 192.2 cm^{-1} bei

12000 cm^{-1} . Für andere Richtungen wird dieser Schnittpunkt aufgehoben und so beträgt für die Anti-Stokes-Linien der Abstand bei kleinen k 25 cm^{-1} , da der Winkel zur x-Achse groß ist. Für Stokes-Streuung ist dieser Winkel kleiner, er beträgt in der Gegend des 'Schnittpunktes' 42° . Die Aufspaltung beträgt daher nur 2.5 cm^{-1} , was noch gut aufgelöst werden konnte (Abbildung 44). Die gemessenen relativen Wellenzahlen

zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven (Abbildung 45).

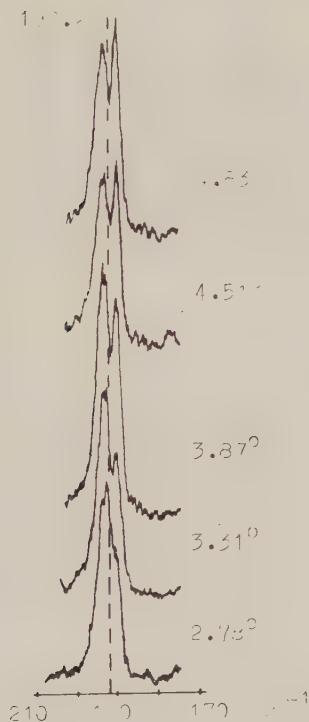


Abbildung 44: Spektren der p-Polaritonen in der xy-Ebene mit hoher Auflösung, Stokes-Bereich um 200 cm^{-1} , die gestrichelte Linie bezeichnet die Wellenzahl des B_1 -LO's bei 192.2 cm^{-1}

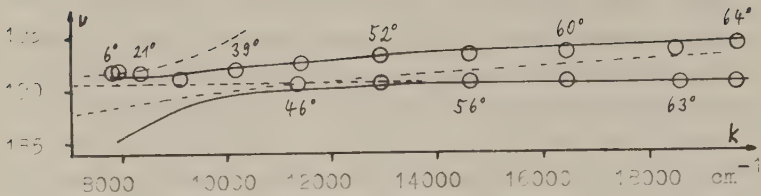


Abbildung 45: Meßpunkte und theoretische Kurven für die p-Polaritonen in der xy-Ebene, Stokes-Streuung im Bereich um 200 cm^{-1} . Aufgetragen sind die relativen Wellenzahlen der beiden Linien (s.a. /343, 79/). Als Parameter sind die Winkel zwischen $\vec{k}$ und der y-Achse angegeben. Die gestrichelten Kurven sind die Dispersionskurven für $\vec{k} \parallel x$.

b) Streuebene = yz-Ebene

In der yz-Ebene haben die p-Polaritonen gemischte A_1 - B_2 -Symmetrie. Mit den vorhandenen Kristallproben konnten sie in Vorwärtsstreuung in y-Richtung mittels der Ramantensorkomponenten α_{xx} und α_{zz} und in z-Richtung mittels α_{xx} und α_{yy} beobachtet werden. Die Spektren und Dispersionskurven haben für die beiden Richtungen völlig verschiedenes Aussehen.

Für die y-Richtung (Streugeometrie $\Delta z \perp y$ (xx) y) heben sich Richtungsdispersion und Betragsdispersion fast völlig auf, so daß alle Dispersionskurven nahezu waagrecht verlaufen (s. Abbildung 47). Dementsprechend lassen sich in den Übersichtsspektren (Abbildung 46) kaum Verschiebungen beobachten. Beim obersten beobachtbaren Zweig bei 830 cm^{-1} ändert sich nur die Intensität entsprechend der Symmetrieänderung von beinahe B_2^1

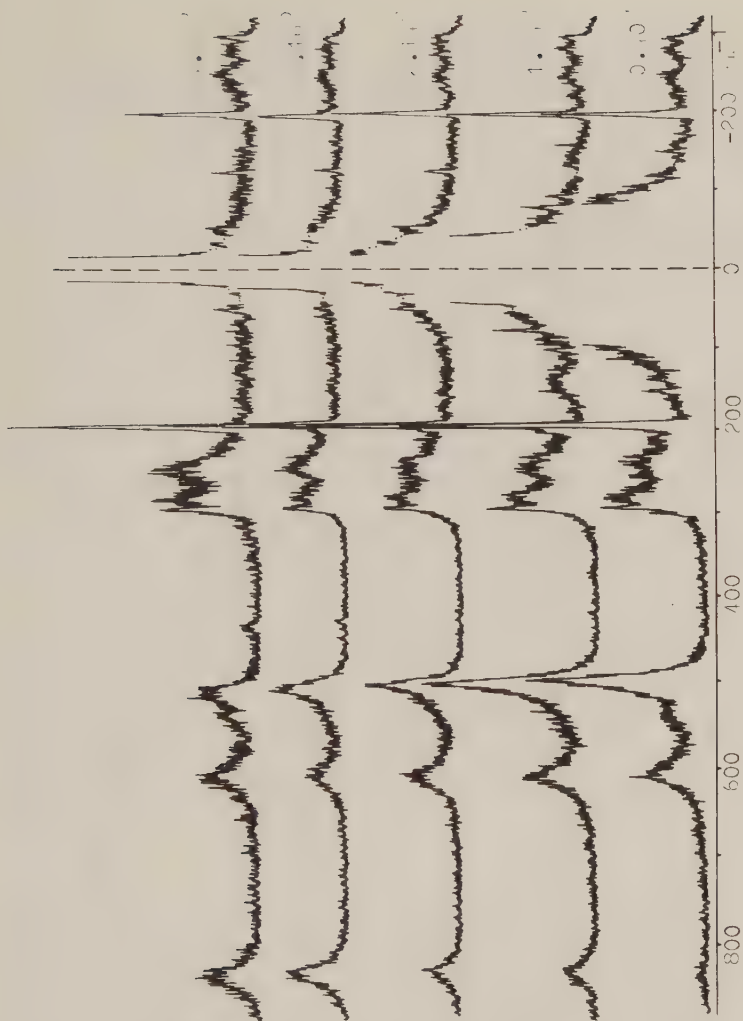
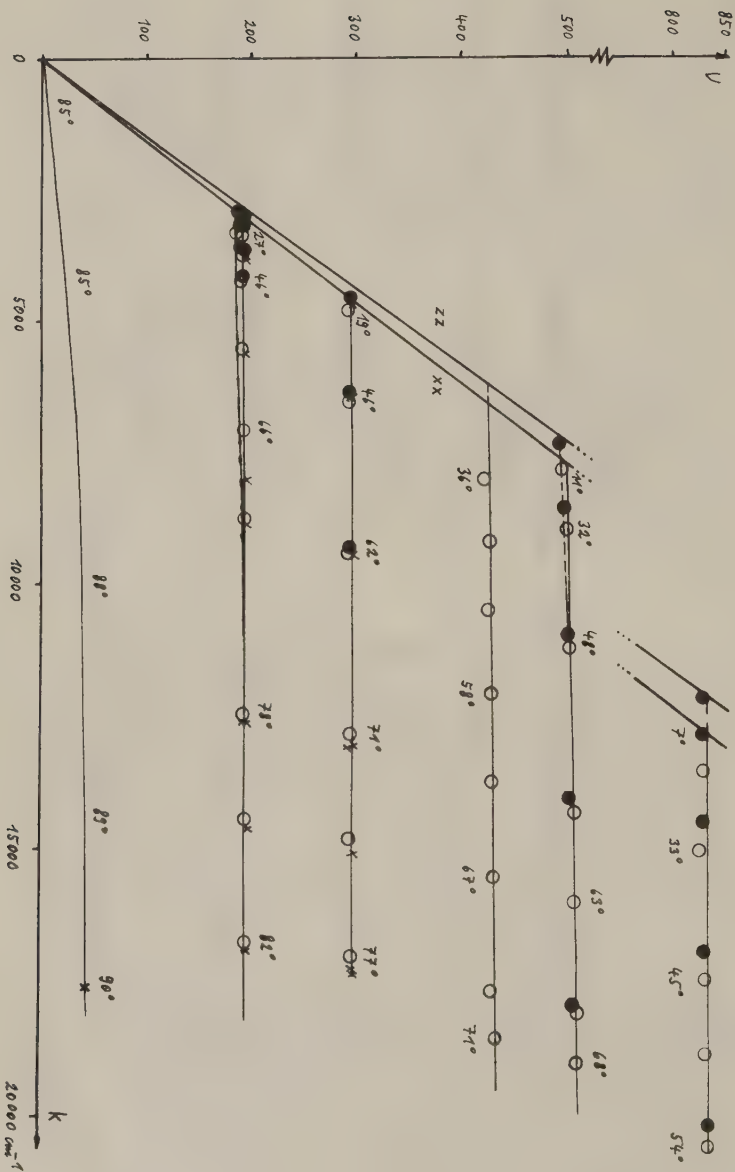


Abbildung 46: Übersichtsspektren der p-Polaritonen in der yz-Ebene, Streugeometrie $\Delta z+y$ (xx) y.



für kleine Streuwinkel zur A_1 - B_2 -Symmetriemischung für größere Winkel. Die Polaritonenlinie bei 506 cm^{-1} wird schmaler für kleine k und verschiebt sich bis 496 cm^{-1} . Für große Streuwinkel ist daneben eine schwache Linie bei 431 cm^{-1} zu sehen. Mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis konnte sie für Streuwinkel bis herab zu 1.2° registriert werden, dabei verschiebt sie sich bis 425 cm^{-1} . Der p-Polaritonzweig bei 296 cm^{-1} verschiebt sich wie der entsprechende reine A_1 -Zweig nicht merklich. Von den beiden Zweigen um 200 cm^{-1} konnte nur der in der Frequenz höhere eindeutig registriert werden, s. die scharfe intensive Linie bei 194 cm^{-1} in Abbildung 46. Auch hier kann keine Verschiebung gemessen werden (theoretisch 0.6 cm^{-1}).

Bei Registrierung mit zz-Polarisation ist das Polariton bei 296 cm^{-1} intensiver, sonst sind die Übersichtsspektren gleich. Die Dispersionskurven sind im Prinzip wegen der anderen Brechungsindizes und der dadurch anderen Richtung von $\vec{k}$ verschieden von denen für xx-Polarisation. Jedoch nur für den Zweig bei 500 cm^{-1} ist die theoretische Differenz von merklicher Größe, nämlich 5 cm^{-1} (bei den übrigen Zweigen unter 0.1 cm^{-1}), was auch genau den Meßwerten entspricht

Abbildung 47: Meßpunkte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta z+y$ (xx) y). Weiße Punkte: Meßpunkte aus Stokes-Streuung mit xx-Polarisation, schwarze Punkte: Meßpunkte aus Stokes-Streuung mit zz-Polarisation, Kreuze: Meßpunkte aus Anti-Stokes-Streuung. Die Dispersionskurve für zz-Streuung ist an den Stellen, wo sie merklich von der Dispersionskurve für xx-Streuung abweicht, gestrichelt eingezeichnet. Als Parameter sind die Winkel zwischen $\vec{k}$ und der y-Achse angegeben (s.a. /343/).

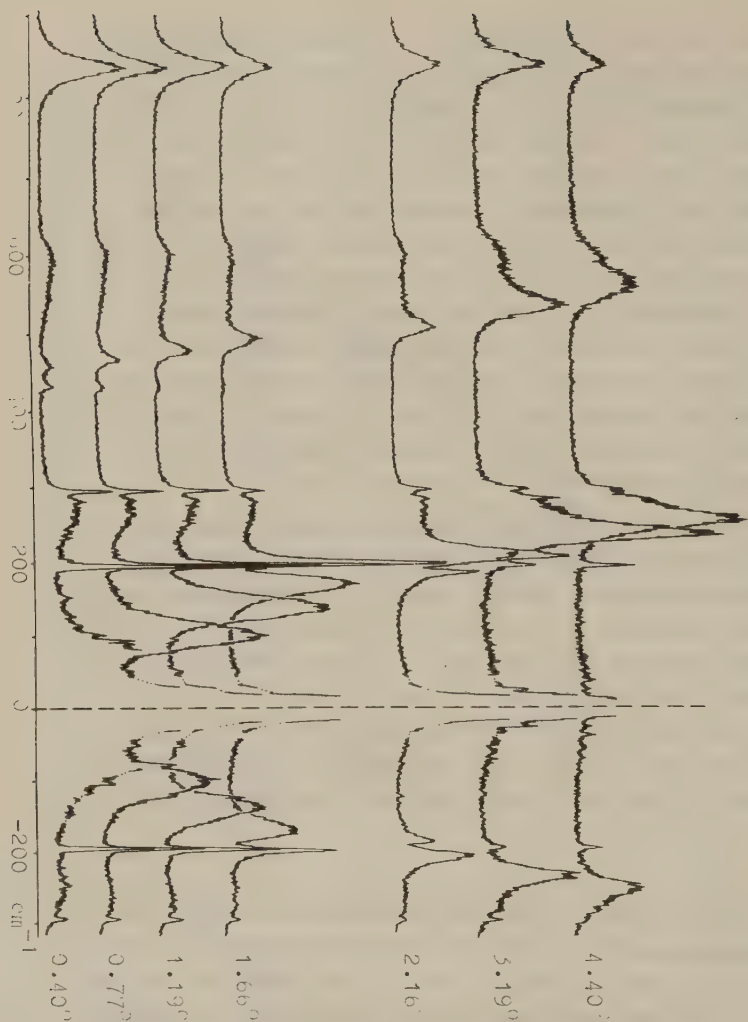
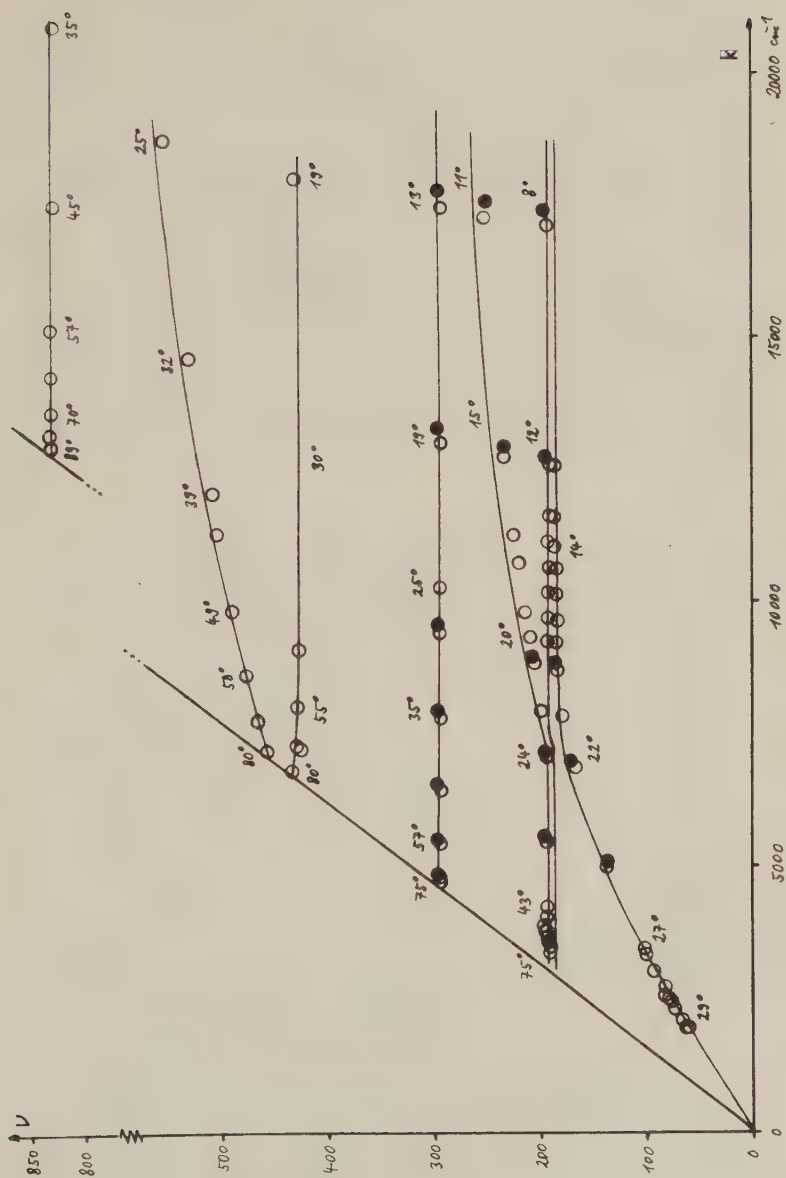


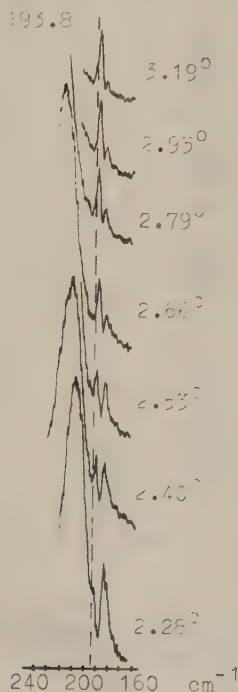
Abbildung 48: Übersichtsspektren der p-Polaritonen für die Streugeometrie $\Delta y+z$ (xx) z

Abbildung 49: Meßwerte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta y+z$ (xx) z. Eingetragen sind die Winkel zwischen $\vec{k}$ und der y-Achse. Meßpunkte aus Anti-Stokes-Streuung sind mit schwarzen Punkten bezeichnet.



(s. Abbildung 47). Mit zz-Polarisation konnte für kleine Streuwinkel auch der Polaritonen-zweig bei 189 cm^{-1} als schwache Struktur im Fuß der Linie bei 194 cm^{-1} gefunden werden. Bei Berechnung der Dispersionskurve mit 185 cm^{-1} als Wellenzahl des B_2 -LO's würde der Abstand der beiden Zweige 8 cm^{-1} betragen. Daher ist für das LO, dessen Lage aus den Phononen- und s-Polaritonspektren nicht bestimmt werden konnte, eine Wellenzahl von etwa 188 cm^{-1} wahrscheinlich.

In Spektren, die mit großer Empfindlichkeit registriert wurden, war eine weitere Linie bei 376 cm^{-1} zu sehen. Ihre Intensität betrug etwa 3 % derjenigen der Linie bei 194 cm^{-1} . Es könnte sich dabei um einen Ober- oder Kombinationston von Schwingungen bei 190 cm^{-1} handeln.



Für die Streugeometrie $\Delta y+z (xx) z$ zeigen die Übersichtsspektren (Abbildung 48) große Ähnlichkeit mit den reinen A_1 -Polaritonen (Abbildung 22): Starke Dispersion der Zweige unterhalb von 600 , 280 und 180 cm^{-1} und konstante Wellenzahlen bei 296 cm^{-1} . Allerdings liegen die Zweige mit starker Dispersion für die p-Polaritonen bei tieferen Wellenzahlen für gleiches k (um

Abbildung 50: Spektren hoher Auflösung im Bereich um 190 cm^{-1} für die Streugeometrie $\Delta y+z (xx) z$ (s.a. /343/).

bis zu 30 cm^{-1}). Ein qualitativer Unterschied ist die

zusätzliche Linie, die für kleine k bei 432.5 , für große bei 428.5 cm^{-1} liegt, genau wie theoretisch zu erwarten ist (Abbildung 49). In einem engen Winkelbereich ist bei hoher Auflösung ^{eine} weitere Aufspaltung der Linie bei 190 cm^{-1} zu sehen (Abbildung 50). Sie rührt von der Aufhebung zweier Schnittpunkte her: für $\vec{k} \parallel y$ schneidet der unterste A_1 -Zweig (Grenzfrequenz 193.3 cm^{-1}) das unterste B_2 -LO, für $\vec{k} \parallel z$ der B_2 -Zweig (ca. $188 - 197 \text{ cm}^{-1}$) das A_1 -LO bei 194 cm^{-1} (s. Abbildung 51). Für andere Richtungen in der yz -Ebene werden beide Schnittpunkte aufgehoben. Der unterste Zweig hat als Grenzfrequenz nun die Position des B_2 -LO's. Diese läßt sich daher aus unseren Meßwerten ablesen; es ergibt sich 188 cm^{-1} , in genauer Übereinstimmung mit dem Resultat für die Vorwärtsstreuung in y -Richtung. Der

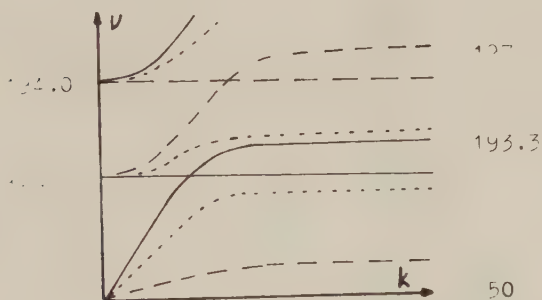


Abbildung 51: Schemazeichnung der Dispersionszweige in der yz -Ebene für Wellenzahlen $< 200 \text{ cm}^{-1}$. — $\vec{k} \parallel y$, --- $\vec{k} \parallel z$, ---- allgemeine Richtung.

nächsthöhere Dispersionszweig reicht von dieser LO-Frequenz bis knapp über das A_1 -TO bei 193.3 cm^{-1} . Im beobachtbaren Teil (für $\alpha_1 < 2.2^\circ$ wird er vom nächsten Zweig verdeckt) zeigt er keine Dispersion. Der

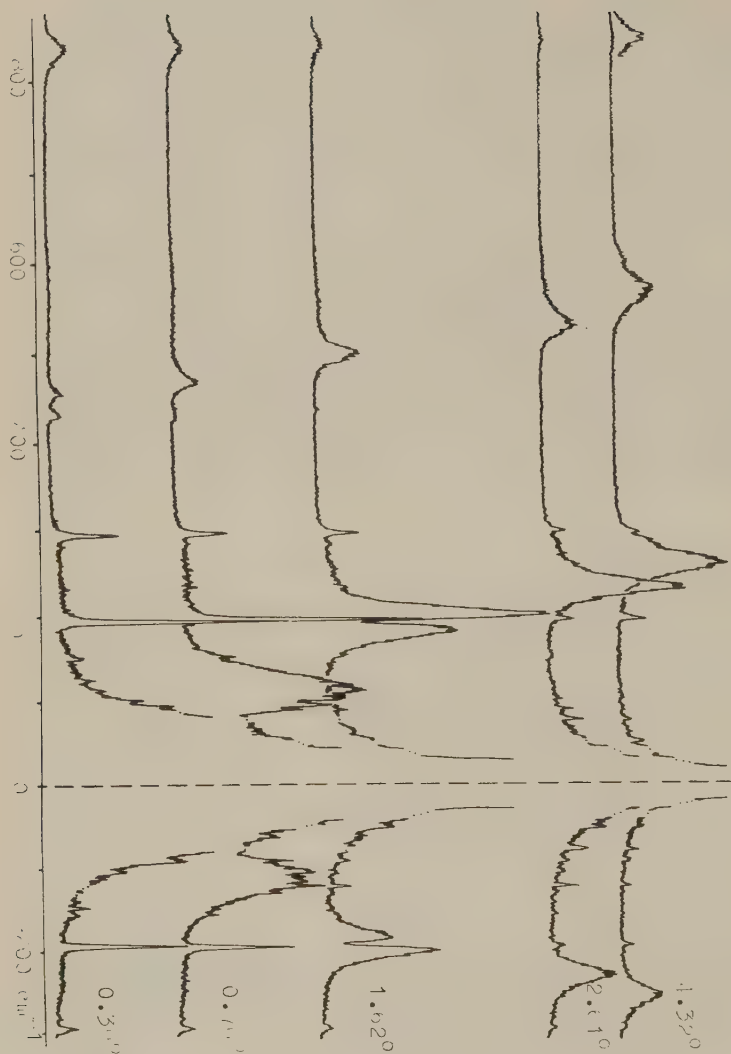


Abbildung 52: Übersichtsspektren der p-Polaritonen in der Streugeometrie $\Delta x + z$ ($x + \Delta z$ x) z. Im obersten Spektrum wurde die hochfrequente Linie bei 835 cm^{-1} zusätzlich mit 4-facher Empfindlichkeit registriert

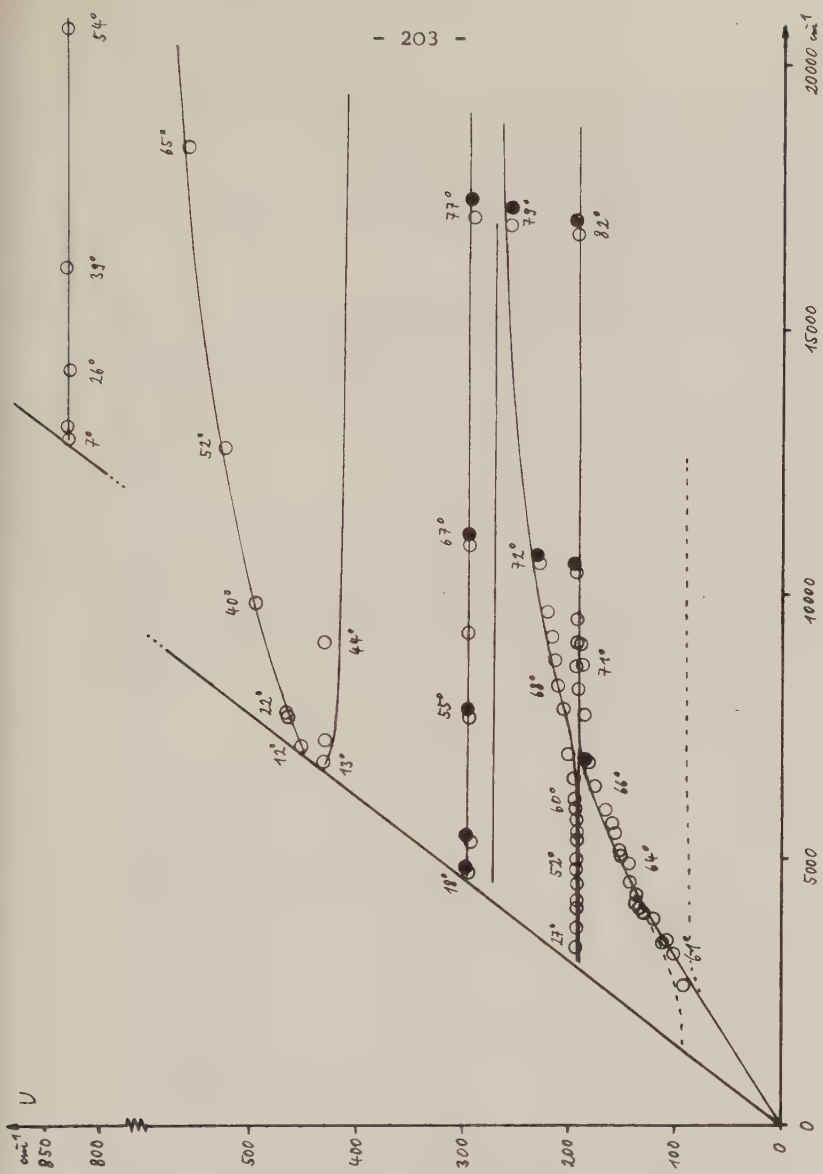


Abbildung 53: Meßpunkte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta x+z$ ($x+\Delta z x$) z . Die gestrichelten Kurven ergäben sich für ein unterstes B_1 -Phononenpaar bei 70 und 90 cm^{-1} . Angegeben sind die Winkel zwischen $\vec{k}$ und der z -Achse (s.a. /343/). Schwarze Punkte: Meßpunkte aus Anti-Stokes-Streuung.

dritte Zweig weicht nicht prinzipiell vom Verlauf des A_1 -Polaritons (194 cm^{-1} bis 282 cm^{-1}) ab.

Der unterste Zweig konnte mit besonders kleiner Streulichtdivergenz bis herab zu 65 cm^{-1} mit großer Genauigkeit beobachtet werden.

Für yy-Polarisation ist dem Spektrum wie bei den A_1 -Phononen ein starker Untergrund überlagert, der die Auswertung im Bereich von 120 cm^{-1} und 400 cm^{-1} sehr erschwert. Davon abgesehen sind die Veränderungen im Spektrum analog zur xx-Polarisation.

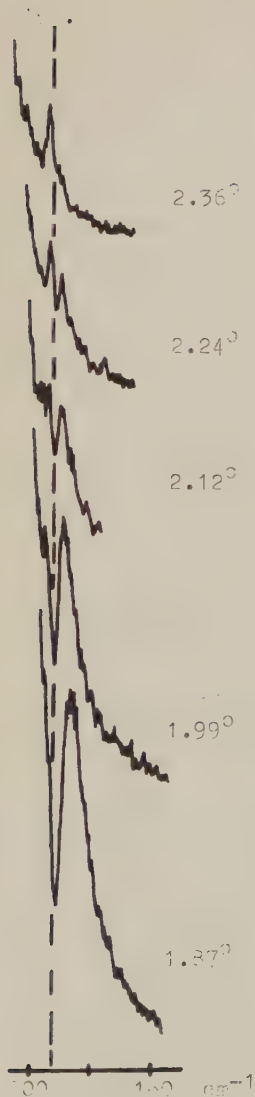
c) Streuebene = xz-Ebene

Auch mit der xz-Ebene als Streuebene konnten die p-Polaritonen, die hier gemischte A_1 - B_1 -Symmetrie haben, in zwei verschiedenen Richtungen in Vorwärtstreueung beobachtet werden, in z-Richtung und in Richtung der Winkelhalbierenden in der xz-Ebene (= x+z-Richtung).

Für die Streugeometrie $\Delta x+z$ ($x+\Delta z$ x) z bietet sich das schon von anderen Streuebenen her bekannte Bild (Abbildung 52): Intensitätsänderung für den LO-Zweig bei 835 cm^{-1} , große Dispersion von 560 bis 450 cm^{-1} , ein schwacher Zweig bei 430 cm^{-1} und konstante Wellenzahlen bei 296 cm^{-1} . Auch der Zweig von 265 bis 194 cm^{-1} und der unterste Zweig ab 192.2 cm^{-1} verlaufen wie gewohnt. Hinweise auf mögliche Phononenpaare bei 280 cm^{-1} oder unterhalb von 150 cm^{-1} sind nicht vorhanden. Die Übereinstimmung mit den gerechneten Kurven ist gut (Abbildung 53). Bei größerer Auflösung ist in einem sehr kleinen Winkelbereich ($\alpha_1 = 2.0^\circ - 2.2^\circ$) eine zusätzliche Aufspaltung bei 192 cm^{-1} zu sehen (Abbildung 54). Auch hier sind, wie in der yz-Ebene zwei Schnittpunkte für die Hauptrichtungen vorhanden (Abbildung 55): für $\vec{k}$ in x-Richtung schneidet der unterste A_1 -Zweig (Grenzfrequenz 193.3 cm^{-1}) das B_1 -LO bei 192.2 cm^{-1} , für $\vec{k}$ in z-Richtung ein B_1 -Zweig (192.2 bis 248.5 cm^{-1}) das A_1 -LO bei 194 cm^{-1} .

Abbildung 54: Spektren hoher Auflösung im Bereich um 190 cm^{-1} , Streugeometrie

$\Delta x+z$ ($x+\Delta z$) z. Die gestrichelte Linie bezeichnet die Position des B_1 -LO's bei 192.2 cm^{-1}



Die Aufhebung beider Schnittpunkte für allgemeine Richtungen führt dazu, daß der unterste Zweig nur mehr bis 192.2 cm^{-1} läuft und der nächste nur zwischen 192.2 und 193.4 cm^{-1} variiert. Qualitativ stimmt das mit den Beobachtungen überein, jedoch beträgt der gemessene Abstand zwischen den beiden unteren Zweigen 4 bis 5 cm^{-1} , während er theoretisch nur 1 bis 2 cm^{-1} betragen sollte. Ob sich diese Diskrepanz durch eine geringfügige Änderung der Phononenfrequenzen beheben läßt oder ob dazu die Annahme von anharmonischen Wechselwirkungen nötig ist, wurde nicht untersucht.

Mit yy -Polarisation aufgenommene Übersichtsspektren sind wieder wegen des starken Untergrundes schwerer auszuwerten, sonst jedoch den xx -Spektren analog.

Für die andere Vorwärtsstreurichtung, $x+z$, sind die beiden Polarisationsrichtungen ($x-z$, $x-z$) und (yy)

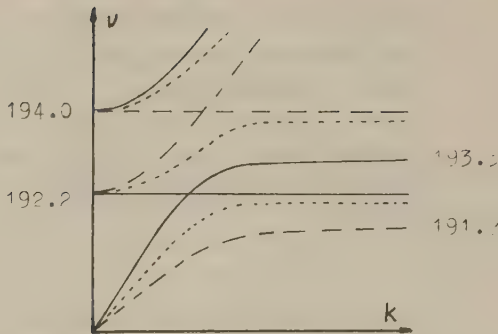


Abbildung 55: Schemazeichnung der Dispersionszweige in der xz -Ebene — : $\vec{k} \parallel x$, -- : $\vec{k} \parallel z$, ---- allgemeine Richtung

zur Beobachtung der p-Polaritonen geeignet. Außerdem unterscheiden sich die Wellenvektorrichtungen der Polaritonen je nachdem, ob der Laserstrahl für Streuwinkel $\alpha_i > 0$ auf die x - oder die z -Richtung hin abgelenkt wird. In Abbildung 56 sind die Übersichtsspektren für die Streugeometrie $\Delta x + (x+z)$ ($(z-x)$ ($z-x$)) ($x+z$) wiedergegeben. Die obersten zwei Zweige verlaufen wie gewohnt (annähernd konstant bei 835 cm^{-1} bzw. Dispersion von 570 bis 500 cm^{-1}), jedoch zeigt sich eine zusätzliche schwache Linie mit deutlicher Dispersion von 460 bis 490 cm^{-1} . Der nächste theoretisch erwartete Zweig liegt erst bei 410 cm^{-1} (im untersten Spektrum von Abbildung 56 schwach zu erkennen). Neben der gewohnten Linie bei 296 cm^{-1} liegt eine Doppelspitze bei 270 cm^{-1} , die mit dem nicht eindeutig beobachteten B_1 -Phononenpaar zusammenhängen könnte. Die nächsten Zweige verlaufen, wenigstens qualitativ, wie erwartet, die Aufhebung der Schnittpunkte bei 192 und

194 cm^{-1} ist schon in den Übersichtsspektren zu erkennen (s.u.). Beim Vergleich mit den theoretischen Kurven zeigt sich eine starke Abweichung zwischen 185 und 125 cm^{-1} (s. Abbildung 57). Völlig unerwartet ist das Auftreten einer zusätzlichen starken Linie unterhalb von 100 cm^{-1} . Falls das vierte B_1 -Phononenpaar nicht bei 280 cm^{-1} , sondern unterhalb von 180 cm^{-1} läge, würde dort zwar eine Linie auftreten. Wie jedoch durch Rechnungen mit verschiedensten Werten für diese TO-LO-Wellenzahlen überprüft wurde, ist es nicht möglich, eine theoretische Kurve zu erhalten, die für größere k deutlich zu kleineren Wellenzahlen hin verläuft. Sie steigt vielmehr entweder für Stokes- oder für Anti-Stokes-Streuung monoton an.

Mit höherer Auflösung sind wieder die aufgehobenen Schnittpunkte gut zu beobachten (Abbildung 58). Die Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven ist jedoch nur qualitativ.

In den yy -Spektren (Abbildung 59) ist die niederfrequente Linie nicht zu erkennen, jedoch liegt zum Beispiel die Linie bei 165 cm^{-1} im untersten Spektrum genauso wie im $(z-x)$ $(z-x)$ -Spektrum (und damit genauso weit von den theoretischen Werten entfernt).

Für die Streugeometrie $\angle z + (x+z)$ ($(z-x)$ $(z-x)$) $(x+z)$ haben die Dispersionskurven wegen der anderen Polaritonenrichtung ein etwas geändertes Aussehen (Abbildung 60). Zwischen 400 und 500 cm^{-1} können zwei Zweige in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven beobachtet werden. Für $\nu < 180 \text{ cm}^{-1}$ sind hier im Anti-Stokes-Bereich zwei Linien zu sehen. Übereinstimmung mit der Theorie ist wie in der anderen Streugeometrie nicht vorhanden.

Die große Diskrepanz zur Theorie ist nach der sonst so guten Übereinstimmung, auch noch für $\angle x+z$ () z , sehr überraschend. Die Beobachtung von zwei unteren Zweigen sollte nur für Wellenvektorrichtungen außerhalb von Hauptebenen möglich sein. Der Ver-

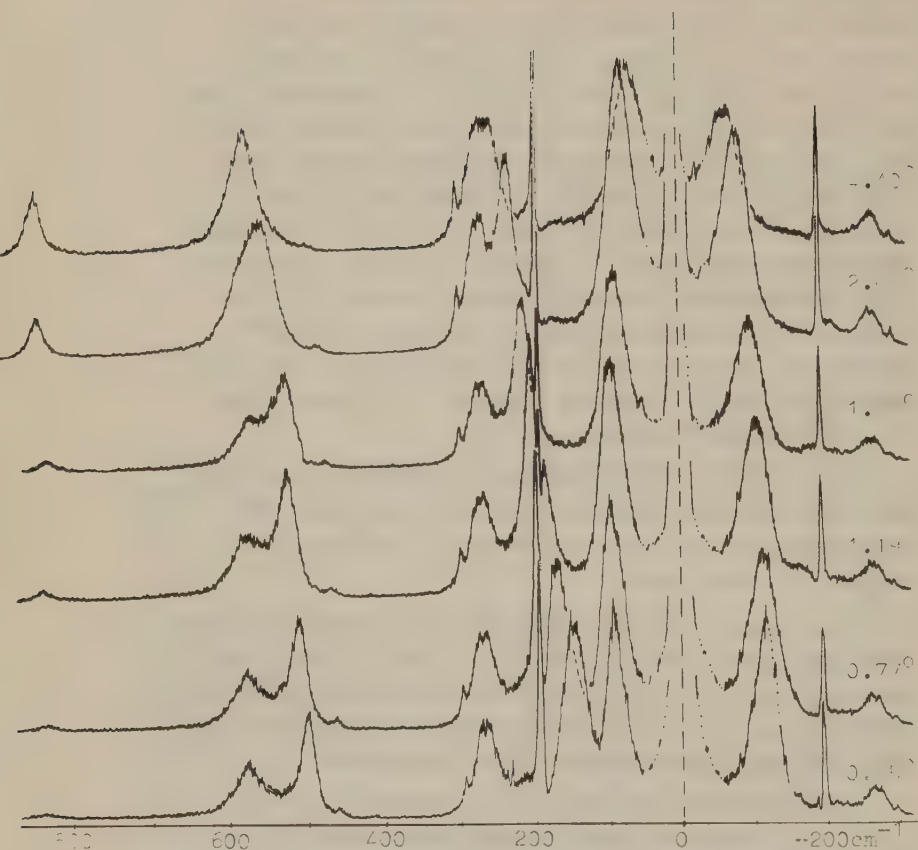


Abbildung 56: Übersichtsspektren der p-Polaritonen,
Streu geometrie $\Delta x + (x+z) ((z-x) (z-x)) (x+z)$

Abbildung 57: Meßpunkte und theoretische Kurven für die
Streu geometrie $\Delta x + (x+z) ((z-x) (z-x)) (x+z)$. $\circ$ Meßpunkte
aus Stokes-Streuung, $\bullet$ Meßpunkte aus Anti-Stokes-Streuung.
-- Dispersionskurven für Stokes-Streuung, berechnet mit
einem zusätzlichen Phononenpaar bei $70/90 \text{ cm}^{-1}$, ---- Dis-
persionskurven für Anti-Stokes-Streuung. Angegeben sind
die Winkel zwischen $\vec{k}$ und der z-Achse, für Anti-Stokes-
Streuung in Klammern

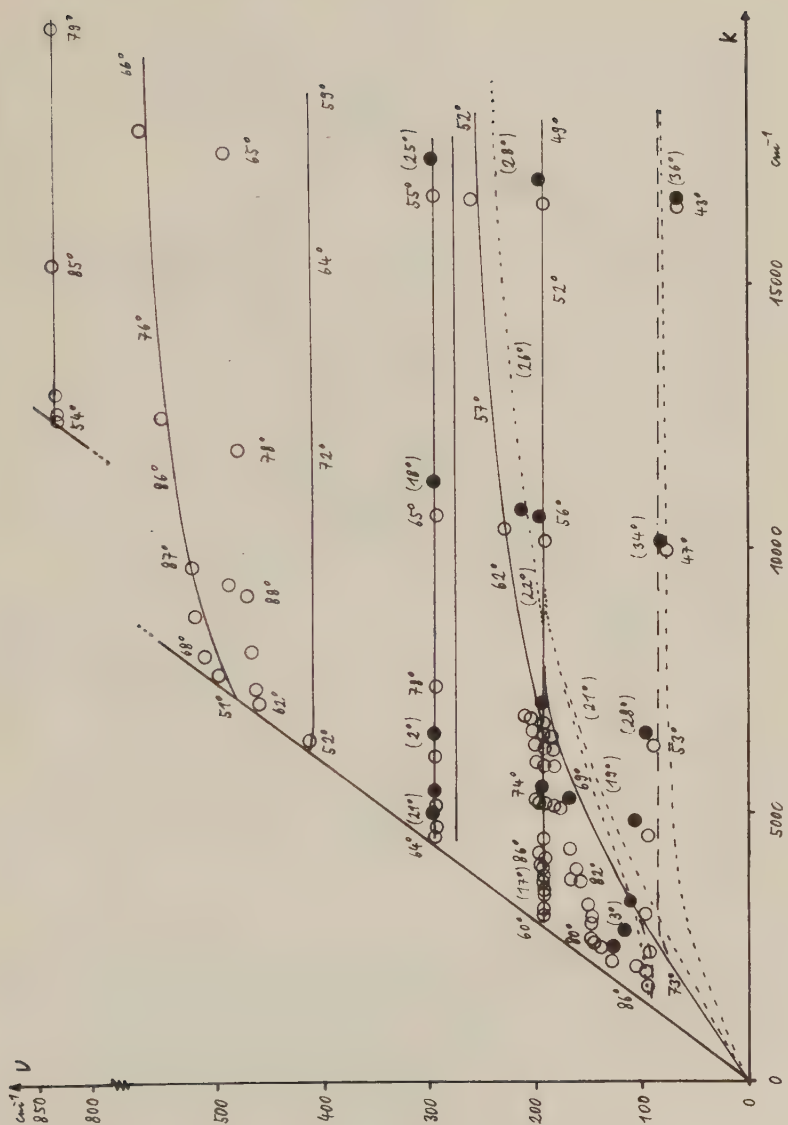
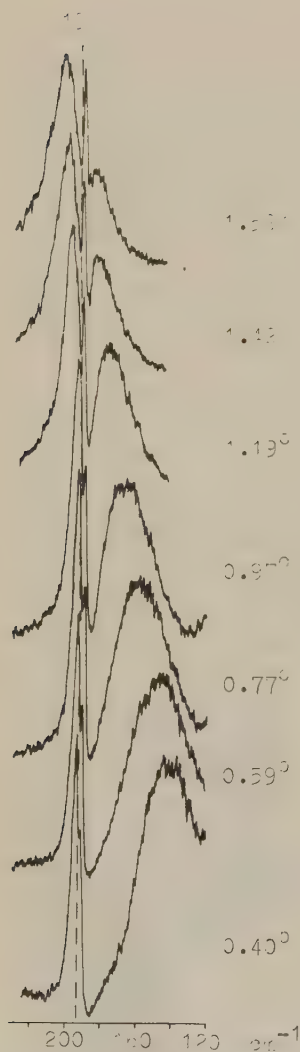


Abbildung 58: Spektren hoher Auflösung für die Streugeometrie $\Delta x + (x+z) ((z-x) (z-x)) (x+z)$. Die gestrichelte Linie bezeichnet die Position des A_1 -LO's bei 194 cm^{-1}



gleich mit Spektren für allgemeine Wellenvektorrichtungen zeigt entfernte Ähnlichkeit (s. 3.). Bei genauer Kristallorientierung sollten im Grenzfall der direkten Vorwärtstreueung die Spektren von Abbildung 56 und Abbildung 62 identisch werden. Da das nicht der Fall zu sein scheint, kommt eine Fehlorientierung des Kristalls als Ursache der Diskrepanzen in Frage. Ein zufälliges Dejustieren des Kristalls scheint jedoch unwahrscheinlich, da die Position mindestens 5mal neu justiert wurde und im Wechsel mit den p-Polaritonen die s-Polaritonen (reine B_2 -Symmetrie) registriert wurden, deren Spektren keine Abweichungen zeigten. Eine Fehlorientierung der Kristallprobe (Kristalloberflächen gegenüber kristallographischen Achsen) hätte sich eigentlich auch in anderen Spektren auswirken müssen. Eine leichte Neigung von zwei

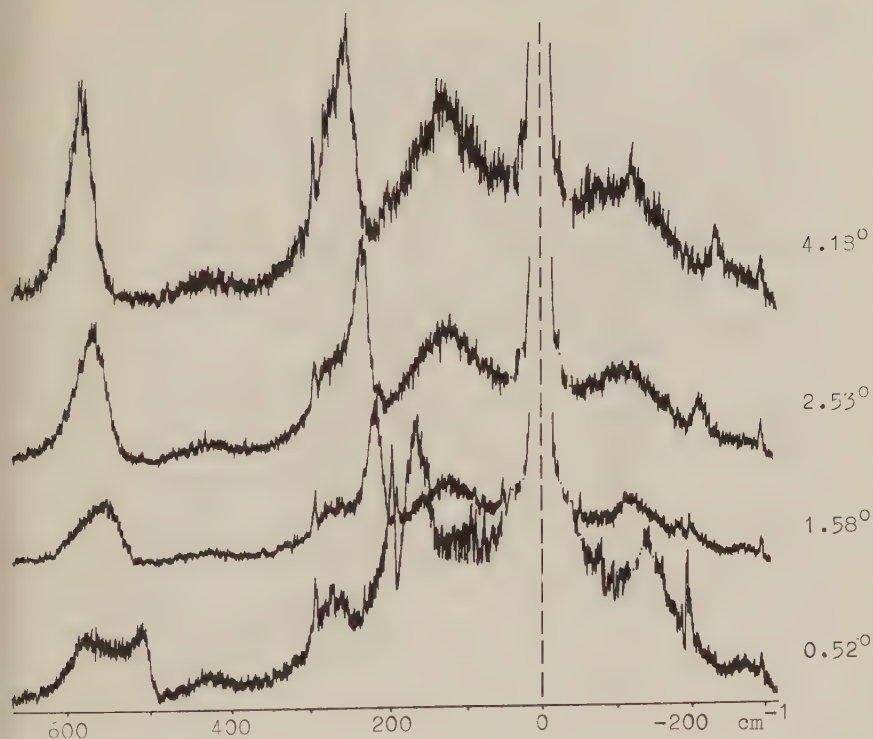


Abbildung 59: Übersichtsspektren der p-Polaritonen für die Streugeometrie $\Delta x + (x+z)$ (yy) (x+z)

gegenüberliegenden Flächen der Probe gegeneinander ($\approx 2^\circ$) war in den anderen Streugeometrien ohne merklichen Einfluß. Zur Klärung der Frage sind auf jeden Fall weitere Messungen nötig.

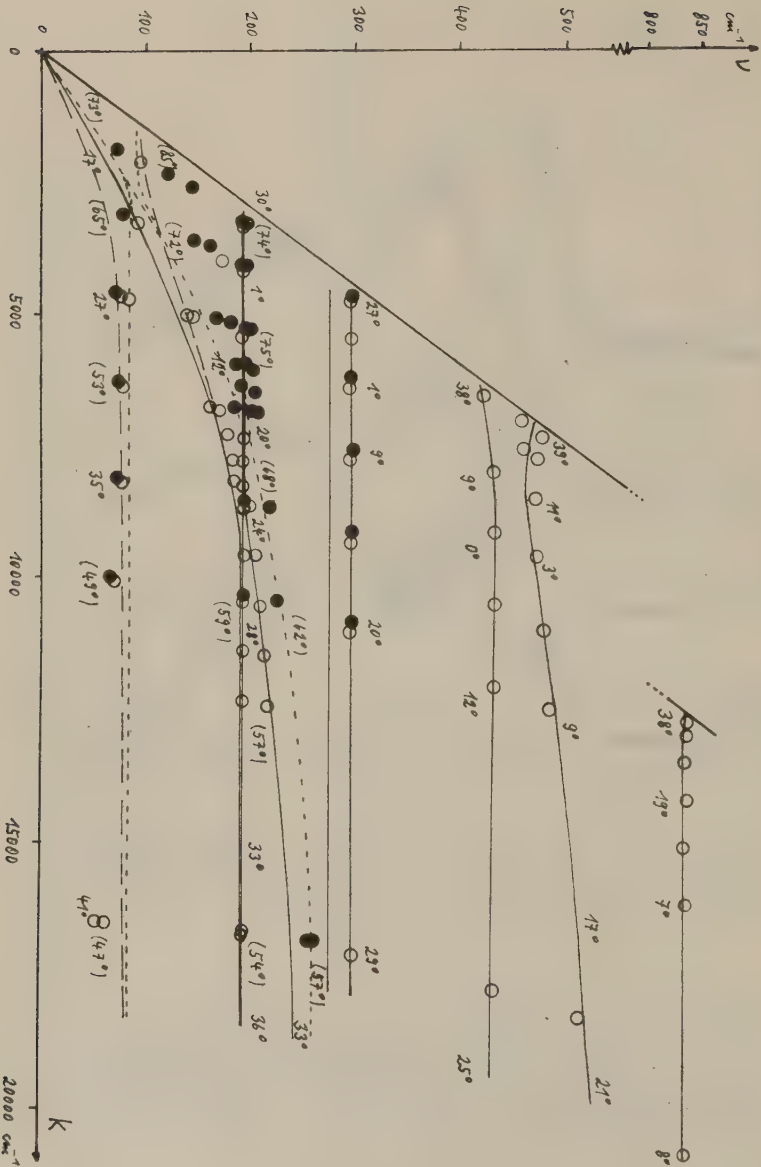


Abbildung 60: Meßpunkte und theoretische Kurven für die Streugeometrie $\Delta z + (x+z)$ $((z-x) (z-x))$ $(x+z)$. Symbole wie in Abbildung 57.

3. Richtung des Polaritonenwellenvektors außerhalb der Hauptebenen

Für allgemeine Wellenvektorrichtungen koppeln die Phononen aller drei polaren Symmetrierassen miteinander. Daher treten weitere Linien im Spektrum auf und die Polaritonenverschiebungen werden i.a. kleiner. Da das Erregerlicht nicht mehr in einer Hauptebene verläuft, entstehen zwei gebrochene Wellen, die je ein Polaritonenpektrum erregen. Wegen der unterschiedlichen Richtungen und Brechzahlen ergeben sich für die Polaritonen in den beiden sich überlagernden Spektren unterschiedliche Wellenvektoren. Auch die Berechnung der theoretischen Werte ist noch komplizierter als bei den p-Polaritonen (s. II. 3. f). Daher soll für den Bereich der phononartigen Polaritonen nur ein Beispiel und seine Unterschiede zu anderen Spektren qualitativ besprochen werden.

Für die oberen Zweige ist die Situation übersichtlich: beide Zweige konnten auf einer fotografischen Aufnahme registriert werden; die Richtung des Laserstrahls war dabei x-z, die Ablenkung des Streulichts war in y-Richtung (s. Abbildung 61). In Tabelle 16 sind die äußeren Streuwinkel für einige Wellenzahlen zusammengestellt.

$\nu [\text{cm}^{-1}]$	α_1	α_2
1812	7.80	7.53
2328	8.58	8.04
2708	8.75	7.96
2983	8.69	7.67
3247	8.51	7.14
3663	7.99	5.70
4942	0	-

Tabelle 16: Streuwinkel und Wellenzahlen der oberen Polaritonen-zweige für allgemeine Wellenvektorrichtungen (Auswertung von Abbildung 61). α_1 = äußerer Streuwinkel für den Zweig mit überwiegendem B_2 -Anteil, α_2 = äußerer Streuwinkel für den Zweig mit geringem B_2 -Anteil

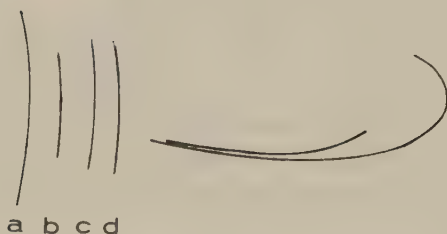
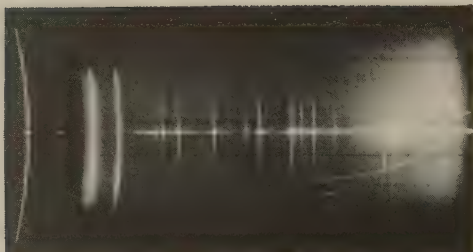


Abbildung 61: Fotografisches Spektrum der oberen Polari-
tonenzweige für allgemeine Richtungen, Streugeometrie
(x-z) ((x+z) y) (x-z) + Δy , Erregerlinie 4416 Å, Spaltbreite
 $50 \mu\text{m} \hat{=} 8 - 14 \text{ cm}^{-1}$, Belichtungszeit 3 h. Da der eine Zweig
in der Wiedergabe kaum zu erkennen ist, wurde zur Erläute-
rung eine maßstäbliche Zeichnung beigegeben. Es bedeuten:
a Erregerlinie, b A_2 -Phonon bei 282 cm^{-1} , c Phonon bei
 $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, d LO-artiger Zweig bei $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$.

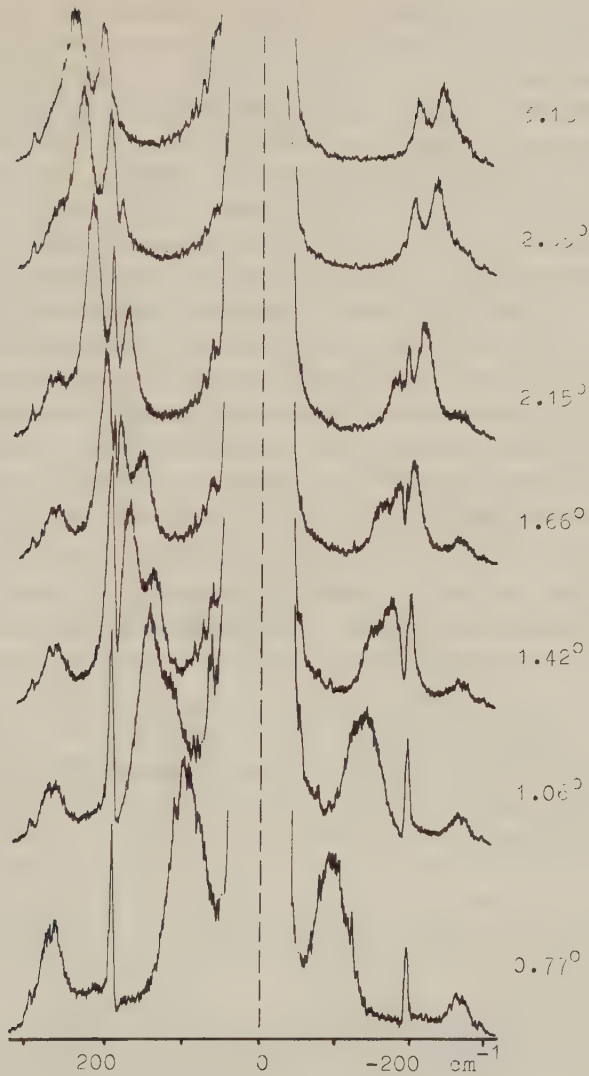


Abbildung 62: Übersichtsspektren des niederfrequenten Bereichs für allgemeine Richtungen des Polaritonenwellenvektors, Streugeometrie $\Delta y + (x+z) ((z-x) (z-x)) (x+z)$,

Für den niederfrequenten Bereich ist in Abbildung 62 eine fotoelektrisch registrierte Spektrenserie wiedergegeben. Die Streugeometrie war dabei $\Delta y + (x+z) ((z-x) (z-x)) (x+z)$. Außer dem zweiten oberen Zweig sollen theoretisch gegenüber den p-Polaritonen in der xz-Ebene noch weitere 3 Zweige neu hinzukommen (s. Abbildung 2): ein zweiter unterer Zweig mit einer Grenzfrequenz unter 188 cm^{-1} , ein Zweig, der von 192 cm^{-1} bis zur Grenzfrequenz zwischen 197 und 248 cm^{-1} läuft und schließlich ein Zweig, der vom B_2 -LO bei 428 cm^{-1} zu einer Grenzfrequenz zwischen 513 und 534 cm^{-1} läuft. Der zweite untere Zweig ist in Abbildung 62 für Streuwinkel von 1° bis 2° deutlich zu erkennen. Dagegen ist der Zweig zwischen 192 und 248 cm^{-1} nicht zu erkennen, für eine genauere Suche würden zunächst die theoretischen Kurven benötigt. Der dritte neue Zweig ist in dieser Streugeometrie für größere Streuwinkel bei Wellenzahlen zwischen 450 und 490 cm^{-1} zu sehen.

Für yy - und $y (z-x)$ -Polarisation sind die Spektren intensitätsschwächer bzw. von diffusem Untergrund überlagert, so daß genaue Aussagen schwieriger sind.

Für die Streugeometrie $\Delta(x+z) + y ((z-x) x) y$ ist zwar das Aussehen der Spektren ganz anders, der prinzipielle Verlauf der Zweige jedoch gleich. Insbesondere können die gleichen zwei neuen Zweige beobachtet werden, die oben beschrieben wurden.

4. Diskussion der Zuordnung und Vergleich mit anderen Perovskiten

- a) Von den 23 Phononenfrequenzen von KNbO_3 konnten 17 direkt in Rechtwinkel- oder Rückstreuung gemessen werden (V. 1.). Von den anderen 6 ($3 B_2^1$, $1 B_1^t$, $2 B_1^1$) wurden 2 B_2 -LO's (bei 428 und 833 cm^{-1}) und ein B_1 -LO (bei 410 cm^{-1}) als Grenzwert der s-Polaritonen für $k \rightarrow 0$ erhalten (VI. 1.). Beim dritten B_2 -LO konnte

wegen der Kopplung des Polaritons auf diese Weise nur die ungefähre Lage festgestellt werden (nicht weit unterhalb von 197 cm^{-1}). Dagegen konnte die genaue Wellenzahl aus den Spektren der p-Polaritonen in der xy-Ebene (VI. 2.a) und in zwei verschiedenen Streugeometrien in der yz-Ebene (VI. 2.b) zu 188 cm^{-1} extrapoliert werden (aus IR-Messungen wurde sie zu 185 cm^{-1} ermittelt /281/). Nur das vierte B_1 -Phononenpaar ist nicht völlig gesichert. Eine Linienaufspaltung unterhalb von 280 cm^{-1} in den 45° -Phononenspektren (V. 2.) und den entsprechenden Polaritonenspektren (VI. 2.c) macht die Lage bei etwa 270 cm^{-1} wahrscheinlich. Der Abstand der beiden Wellenzahlen kann höchstens 8 cm^{-1} ($267 - 275 \text{ cm}^{-1}$) betragen, vermutlich ist er jedoch wesentlich kleiner ($269 - 270 \text{ cm}^{-1}$).

Berechnet man mit diesen Wellenzahlen die Oszillatorstärken und die statische DK (Tabelle 13), so ergibt sich für ϵ_1 (wie für ϵ_3 , s. V. 1.) ein gegenüber der direkten Messung zu niedriger Wert (32.1 gegen 37 ± 2 /337/), für ϵ_2 ein zu hoher (875 gegen 780 ± 50). Während die Diskrepanz nach unten bei ϵ_1 für Perovskite nicht ungewöhnlich ist, aber auch durch Änderung der unsicheren Wellenzahlen bei 270 cm^{-1} höchstens vergrößert werden könnte, ist der zu große Wert für ϵ_2 theoretisch nicht möglich. Jedoch hängt unser Wert für

ϵ_2 empfindlich von der genauen Lage des untersten LO's und noch mehr des TO's ab. Die angegebenen 50 cm^{-1} wurden durch Vergleich mit dem Profil eines gedämpften harmonischen Oszillators ermittelt. Falls die niederfrequente Linie durch die Kopplung eines Phonons mit Debye-Relaxationen entsteht, kann jedoch die Phononenwellenzahl einen wesentlich anderen Wert haben. Daher kommt der Diskrepanz mit den direkt gemessenen Werten von ϵ_2 keine große Bedeutung zu.

- b) Da die meisten bisherigen Arbeiten über KNbO_3 nur wenige Phononenfrequenzen angeben, kann unsere Zuordnung weitgehend nur mit der FUKUMOTO's verglichen werden

	diese Arbeit	FUKUMOTO /126, 127/	andere Autoren
A ₁ t	193.3	190	195 /49/, 192 /274/
1	194.0	192	198 /49/
t	283	277	
1	295.4	291	
t	297.2	293	296 /274/, 298 /245/
1	432.8	430	
t	607	605	601 /274/, 604 /245/
1	833.4	834 a)	837 /274/, 838 /245/
A ₂	282.5	277	
B ₁ t	191.9	190	
1	192.2	192	
t	249	248	
1	269	269	
t	270	271	
1	410	415	
t	534.5	535	536 /274/, 530 /245/
1	836.5	834 a)	
B ₂ t	50	52	23 /99/, 56 /49/
1	188	190	
t	197	194	
1	428	416	
t	513.5	512	
1	833	834	

Tabelle 17: Vergleich mit der Zuordnung von FUKUMOTO und einzelnen Wellenzahlen anderer Autoren. a) Die Angabe von 843 cm^{-1} in /127/ ist vielleicht ein Druckfehler, da in /126/ noch 834 cm^{-1} stand

/126, 127/. Beide Zuordnungen stimmen völlig überein (Tabelle 17). Unsere Wellenzahlwerte dürften in der Regel genauer sein, da sie durch direkten Vergleich mit Emissionslinien ermittelt wurden. Der einzige Wert, der stärker abweicht (416 gegen 428 cm^{-1}) scheint nicht mit den B_2 -Polaritonen (Abbildung 37) verträglich zu sein.

Von den Werten anderer Autoren wurden solche, die keinen Symmetrierassen zugeordnet waren, nur in die Tabelle aufgenommen, wenn ungefähre Übereinstimmung gegeben war; z.B. wurden völlig abweichende Werte von /274/ (85, 101, 118, 120, 142, 150, 158 cm^{-1}) weglassen.

- c) Aufschlußreich ist der Vergleich mit den Phononenfrequenzen anderer Perovskite (Tabelle 18, s.a. IV. 3.). Es wurde ausgewählt LaFeO_3 als Kristall, bei dem keine soft mode bei Zimmertemperatur existiert. Es sind allerdings nur die 4 'Grundfrequenzen' bekannt und keine Anisotropieaufspaltungen (Raumgruppe $\mathcal{O}_{2h}^{16}$) oder LO's /97/. Daher wurden nur die Symmetriebezeichnungen der kubischen Phase angegeben. Die übrigen 5 Substanzen in Tabelle 18 zeigen eine niederfrequente, teilweise temperaturabhängige (bei PbTiO_3 , KTaO_3 , SrTiO_3) transversale Mode. KTaO_3 und SrTiO_3 besitzen bei Zimmertemperatur die kubische Perovskitstruktur, PbTiO_3 und BaTiO_3 sind tetragonal verzerrt. Es sind jeweils alle gruppentheoretisch erlaubten Schwingungen bekannt. Bei BaTiO_3 weichen jedoch die Werte der in IV. 3.d besprochenen Veröffentlichungen oft deutlich voneinander ab und es ist nicht ohne weiteres zu entscheiden, welche Werte zuverlässig sind. Die beiden von CHAVES u.a. /68/ durch Rechnung gewonnenen 'entkoppelten' Frequenzen wurden eingeklammert.

Im etwa gleichen Frequenzgebiet drängen sich bei KNbO_3 23 Phononen, während es in der tetragonalen Phase

KNbO_3	BaTiO_3	PbTiO_3 /60/	KTaO_3 /344/	SrTiO_3 /21/	LaFeO_3 /97/
50 B_2^t	32-38 E^t	89 E^t	38-85 F_{1u}^t	86 F_{1u}^t	soft mode (V_2)
188 B_2^t	165-180 A_1^t	127 A_1^t	188-196 F_{1u}^t	173 F_{1u}^t	180 (F_{1u}^t)
191.9 B_1^t	180 E^t	128 E^t	199-202 F_{1u}^t	176 F_{1u}^t	
192.2 B_1^t	174-185 E^t	215 A_1^t			V_3
193.3 A_1^t	175-190 A_1^t	221 E^t			
194.0 A_1^t					
197 B_2^t					
269 B_1^t			275-282 F_{2u}	265 F_{2u}	
270 B_1^t		290 B_1+E^t+E			
282.5 A_2	304-307 B_1+E^t+E				300 (F_{2u}) V_4
295.4 A_1^t					
297.2 A_1^t					
249 B_1^t	270-283 (368) A_1^t	364 A_1^t			360 (F_{1u}^t) V_2
283 A_1^t					
410 B_1^t	460-465 E^t	445 A_1^t	419-435 F_{1u}^t	473 F_{1u}^t	LO (V_2)
428 B_2^t		445 E^t			
432.8 A_1^t	460-475 A_1^t				
513.5 B_2^t	470-518 E^t	508 E^t	556 F_{1u}^t	544 F_{1u}^t	550 (F_{1u}^t) V_1
534.5 B_1^t	512-528 (463) A_1^t	651 A_1^t			
607 A_1^t					
833 B_2^t	704-730 E^t	717 E^t	826-833 F_{1u}^t	804 F_{1u}^t	LO (V_1)
833.4 A_1^t	710-730 A_1^t	797 A_1^t			
836.5 B_1^t					

Tabelle 18: Vergleich von Phononenwellenzahlen einiger Perovskite. Die Werte für BaTiO_3 sind den verschiedenen in IV. 3.d besprochenen Arbeiten entnommen. Die beiden eingeklammerten Wellenzahlen sind die 'entkoppelten' Werte von /68/. Für LaFeO_3 wurden keine Anisotropieaufspaltungen und keine LO-Frequenzen in /97/ angegeben. Von der Anordnung nach steigenden Wellenzahlen wurde teilweise abgewichen, um leichter vergleichen zu können. Die Bezeichnung der Phononengruppen ist nach /97/ (s. IV. 3.a)

nur 15 und in der kubischen nur 7 sind. Diese kleinen Frequenzabstände bei KNbO_3 , vor allem im Gebiet um 190 cm^{-1} (6 Linien innerhalb von 9 cm^{-1}), boten allerdings auch die Möglichkeit der Beobachtung von einigen 'aufgenobenen Schnittpunkten' zwischen Polaritonendispersionszweigen (VI. 2.).

Bei PbTiO_3 ist die Anisotropie in der ν_1 - und ν_3 -Bande (Bezeichnungen nach /97/, s.a. IV. 3.a) wesentlich größer als bei BaTiO_3 und KNbO_3 .

LO und TO der ν_1 -Bande sowie LO der ν_2 -Bande (jeweils 3 Linien in der orthorhombischen, 2 in der tetragonalen und eine in der kubischen Phase, s. Tabelle 10) lassen sich einwandfrei voneinander abgrenzen, sie liegen in allen Substanzen bei ähnlichen Wellenzahlen.

Die ν_2 -Schwingung ist instabil; aus ihr stammt die soft mode. Daher liegt bei den kubischen Kristallen KTaO_3 und SrTiO_3 an dieser Stelle kein TO. In der tetragonalen Phase dagegen hat sich nur die Wellenzahl der E-Komponente erniedrigt, die totalsymmetrische Komponente blieb konstant. In der orthorhombischen Phase ist nur die B_2 -Komponente instabil.

Die ν_4 -Schwingung ist in der kubischen Phase unpolar. Beim Phasenübergang werden Komponenten davon polar (E in der tetragonalen, A_1 und B_1 in der orthorhombischen Phase). In BaTiO_3 und PbTiO_3 liegt jedoch sowohl Anisotropie- wie elektrostatische Aufspaltung unterhalb der derzeitigen Meßgenauigkeit im Ramaneffekt. In KNbO_3 dagegen sind beide gut meßbar. Das neu auftretende polare Phonon koppelt über das elektrische Feld und anharmonisch über das Gitterpotential mit den übrigen Phononen und stört die TO-LO-Reihenfolge, da sie, nach unserer Interpretation, zwischen TO und LO (B_1 : 249 - 410, A_1 : 283 - 433) liegt. Daher kehrt sich

für die A_1 - und B_1 -Komponenten von ν_4 die TO-LO-Reihenfolge um (B_1 : 269 - 270, A_1 : 295.4 - 297.2). Da im anharmonischen Kristall die Zusammengehörigkeit von TO und LO nur durch die Berechnung von Eigenvektoren geklärt werden kann, läßt sich der Sachverhalt natürlich auch anders interpretieren.

Wenn die A_2 -Wellenzahl die ungestörte Position der ν_4 -Schwingung angibt, dann scheint die A_1 -Komponente durch Kopplung mit dem TO bei 282 cm^{-1} (das viel stärker gedämpft ist, und wohl deshalb nicht für ν_4 in Frage kommt, s.a. V. 1.a) nach 297 cm^{-1} verdrängt zu sein. Die Aufspaltung der B_1 - gegen die A_2 -Komponente ist mit 13 cm^{-1} erstaunlich groß gegenüber den verschwindend kleinen Abständen bei BaTiO_3 und PbTiO_3 , da eine Kopplung wegen der größeren Differenz zum nächsten B_1 -TO (249 cm^{-1}) unwahrscheinlich ist (auch müßte die Kopplung dann anziehend sein).

LiNbO_3 hat zwar keine Perovskitstruktur, ist jedoch auch aus NbO_6 -Oktaedern aufgebaut. Einige seiner Phononen lassen sich direkt mit Tabelle 18 vergleichen. So entsprechen A_1 -LO bei 876 und E-LO bei 880 cm^{-1} dem ν_1 -LO, A_1 -TO bei 633 und E-TO bei 582 cm^{-1} dem ν_1 -TO und A_1 -LO bei 436 und E-LO bei 454 cm^{-1} dem ν_2 -LO. Da das A_1 -TO bei 255 cm^{-1} für höhere Temperaturen instabil wird, entspricht es wahrscheinlich zusammen mit dem E-TO bei 265 cm^{-1} dem ν_2 -TO (Wellenzahlen nach /74/).

- d) Stellt man die Phononenfrequenzen von KNbO_3 gemäß ihrer Herkunft aus den einzelnen Schwingungen der kubischen Phase zusammen, so ergibt sich ein konsistentes Bild (Tabelle 19). Auch die Linienbreiten stimmen gut überein. Umkehrung der TO-LO-Reihenfolge tritt dreimal auf: zweimal in der ν_4 -Bande wegen des Polar-werdens am Phasenübergang (s.o.) und einmal in der B_2 -Komponente der ν_3 -Bande wegen der Frequenzerniedrigung der soft

Phononen- gruppe		$B_1(x)$		$B_2(v)$		$A_1(z)$		A_2	
		ν	γ	ν	γ	ν	γ	ν	γ
ν_3	TO	191.9	2	150 49 197 6.3		193.3	2.3		
	LO	192.2	1.3	188		194.0	1.8		
ν_2	TO	249	26	428		283	27		
	LO	410				432.8	9		
ν_4	TO	270				297.2	5.0		
	LO	269				295.4	3.6	282.5	5
ν_1	TO	534.5	22	513.5	24	607	31		
	LO	836.5	24	833		833.4	25		

Tabelle 19: Wellenzahlen und Dämpfungskonstanten der Phononen in KNbO_3 , geordnet nach ihrer Herkunft aus der kubischen Phase. Die Pfeile bedeuten eine Umkehr der TO-LO-Reihenfolge (s. Text). Die gestrichelte Linie zeigt die ursprüngliche Position der 'soft mode' an

mode. Genauer betrachtet läuft der Vorgang natürlich mit Resonanzabstoßung der beiden TO's (B_2 -Komponenten von ν_2 und ν_3) und Übergang des soft mode-Charakters auf das tieferliegende Phonon ab. Dabei wird das dazwischen liegende LO etwas mit zu tieferen Frequenzen verschoben.

Die stark abweichende Linienbreite des B_2 -TO's bei 197 cm^{-1} dürfte durch Kopplung mit der soft mode bedingt sein.

Stärkere Anisotropie zeigen nur die TO's der ν_1 - und ν_2 -Schwingung. Den größten Beitrag zur statischen DK liefern in allen 3 polaren Symmetrierassen die Komponenten der ν_2 -Schwingung (s. Tabelle 13).

Anhang 1: Der außerordentliche obere Polaritonen-zweig in LiNbO_3

Als Ergänzung zu früheren Arbeiten über die Polaritonen von LiNbO_3 /341, 339, 260, 75/ wurde im März 1974 eine Versuchsreihe zur Beobachtung des obersten außerordentlichen Polaritonen-zweiges durchgeführt. Wie in Abschnitt III. 2. erläutert wurde, ist die Beobachtung nur für 'schiefe' Einstrahlrichtungen (Ausnützung der Doppelbrechung) möglich. Ähnliche Experimente wurden bisher nur für LiJO_3 veröffentlicht /257, 180, 173, 174, 258/. Die Versuche wurden mit der in III. 4. beschriebenen fotografischen Methode ausgeführt. Die Proben, eine Serie von quaderförmigen Kristallen, bei denen die optische Achse unter verschiedenen Winkeln gegen die Grenzflächen geneigt war, wurden schon bei den Untersuchungen in /74/ und /260/ verwendet. Die Streugeometrie war (analog zu Figur 1 in /260/) $(-\sin\epsilon y + \cos\epsilon z) ((\cos\epsilon y + \sin\epsilon z) x + (\sin\alpha_1 x - \sin\epsilon \cos\alpha_1 y + \cos\epsilon \cos\alpha_1 z))$, wobei ϵ der Winkel zwischen $\vec{k}_i$ und der optischen Achse und α_1 der Streuwinkel ist. Mit den verwendeten experimentellen Parametern (Laserleistung 80 mW bei 4416 Å, Spaltbreite $100\text{ }\mu\text{m} \hat{=} 16\text{ cm}^{-1}$, Belichtungszeit 3 1/2 h auf Scientia 68 A 56 Fotoplatten) konnte nur für $\epsilon = 60^\circ$ eine sehr schwach ausgeprägte Dispersionskurve des außerordentlichen Zweiges gefunden werden. Da sie schon auf einem Papierabzug nicht mehr zu erkennen ist, wurde der Kurvenverlauf (ohne Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse und Linienbreiten) maßstabsgetreu zeichnerisch in Abbildung 63 wiedergegeben. Neben der Erregerlinie sind zwei TO's und das LO bei 880 cm^{-1} zu sehen. Die 'Ellipse' des ordentlichen oberen Polaritonen-zweiges erstreckt sich wegen der verringerten Doppelbrechung nur bis 3070 cm^{-1} (anstatt bis 5100 cm^{-1} für $\epsilon = 90^\circ$). Der Verlauf des außerordentlichen Zweiges ist nur zum Teil zu sehen, auch eine Asymmetrie, die theoretisch vorhanden sein sollte, ist nicht mit Si-

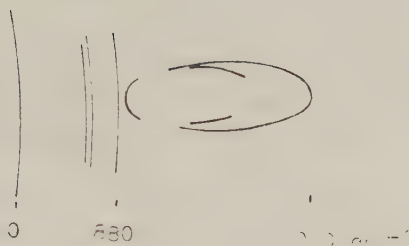


Abbildung 63: Ordentlicher und außerordentlicher Polari- tonenzweig in LiNbO_3 , gezeichnet nach der Originalauf- nahme

cherheit zu erkennen. Die Auswertung geschah mit einem Abbe-Komparator, die Frequenzen wurden durch Vergleich mit einem mitregistrierten Eisenbogenspektrum unter Be- rücksichtigung der Linienkrümmung bestimmt. Die zur Aus- wertung nötigen Brechungsindizes sind für das Streulicht der ordentliche $n^o(\nu_s)$, für das Erregerlicht aber

$$n = \left(\frac{1}{n^{o2}} + \frac{n^{o2} - n^{e2}}{n^{o2} n^{e2}} \sin^2 \varepsilon \right)^{-1/2}$$

Die Hauptbrechungsindizes n^e und n^o wurden durch Inter- polation der Werte in /46/ gewonnen. Betrag und Richtung von $\vec{k}$ wurden aus Gleichung (70) und dem Sinussatz errech- net. Der Winkel ϑ zwischen $\vec{k}$ und der optischen Achse er- gibt sich aus $\cos \vartheta = \cos \varepsilon \cos \beta$, wobei β der Winkel zwischen $\vec{k}$ und $\vec{k}_1$ ist. Damit läßt sich nun auch ein theo- retischer k-Wert errechnen (analog der 2. Gleichung von (49)) und mit dem experimentellen vergleichen (zur Pro- blematik dieses Vergleiches s. III. 7.).

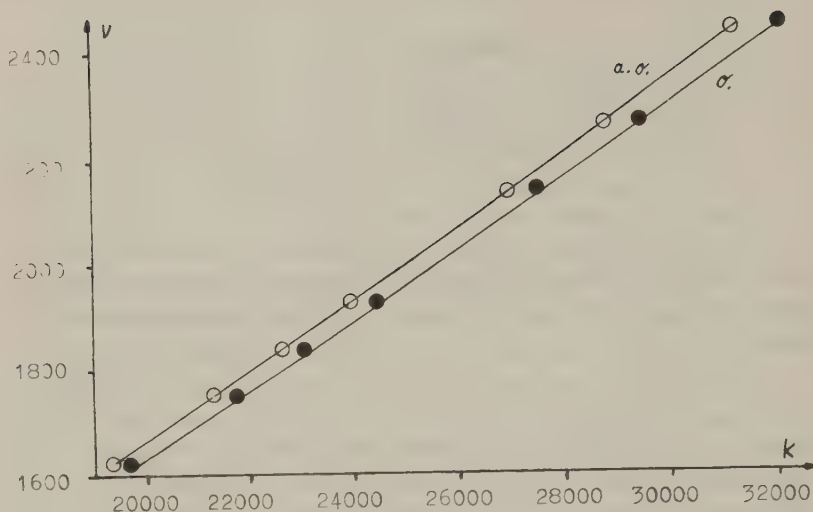


Abbildung 64: Dispersion der oberen Polaritonen zweige in LiNbO_3 : theoretische Kurven und Meßwerte (O außerordentlich, ● ordentlich). Die als Eingangswerte benutzten Phononenwellenzahlen wurden /74/ entnommen.

Zunächst erkennt man aus Abbildung 64, daß die grossen Winkeldifferenzen zwischen ordentlichem und außerordentlichem Zweig von Abbildung 63 nur relativ kleine Wellenvektordifferenzen ergeben. Das rührt vom Überwiegen des Terms $(n_i v_i - n_s v_s)^2$ in Gleichung (70) her. Die Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Werten beruht zum großen Teil auf der Anpassung von ϵ^∞

($\epsilon^\infty = \epsilon_{||}^\infty = 4.511$, $\epsilon^{\sigma\infty} = \epsilon_{\perp}^\infty = 4.8786$). Schon bei Vergrößerung von $\epsilon_{||}^\infty$ und $\epsilon_{\perp}^\infty$ um 0.1 (also um 2 %) fällt der außerordentliche Zweig mitten zwischen beide Meßwertserien.

Anhang 2: Nachtrag zur Literaturübersicht

Als Ergänzung zur Literaturübersicht in Kapitel IV. sollen hier die Veröffentlichungen aufgezählt bzw. besprochen werden, die mir nach Abfassung des Textes der vorliegenden Arbeit bekannt wurden.

- 1.) GÜNTER, P.: Use of KNbO_3 crystals for electrooptical modulators with extremely low half-wave voltage. Helv. Phys. Acta 49, 162. (1976).
- 2.) KATPATAL, A.G. u. K.G. DESHMUKH: Layer growth in ferroelectric KNbO_3 single crystals. Indian J. Pure Appl. Phys. 14, 66 - 67 (1976).
- 3.) HURRELL, J.P. u. D.G. BOZINIS: The ferroelectric mode in orthorhombic KNbO_3 . Solid State Comm. 17, 1541 - 3 (1975).

Außer der auch in /49/ behandelten Linienform der 'soft mode' wird eine vollständige Zuordnung der 22 polaren Phononen angegeben, die völlig mit der FUKU-MOTO's und der hier und früher /78, 79, 343/ vorgelegten übereinstimmt. Die Wellenzahlen weichen allerdings oft um 5 cm^{-1} ab. Daher zeigen auch die berechneten Dielektrizitätskonstanten Abweichungen

($\epsilon_{xx} = 34$ (= +6%), $\epsilon_{yy} = 720$ (= -18%), $\epsilon_{zz} = 17$ (= -13%)). Ein Diagramm zeigt schematisch (nicht berechnet!) den Verlauf der Richtungsdispersion, der sich ergibt, wenn man nur die TO's der ν_1 - und der ν_2 -Gruppe berücksichtigt.

- 4.) BOZINIS, D.G. u. J.P. HURRELL: Optical modes and dielectric properties of ferroelectric orthorhombic KNbO_3 . Phys. Rev. B 13, 3109 - 20 (1976).

Die bisher ausführlichste Veröffentlichung über Phononen und Polaritonen in KNbO_3 . Leider erwähnen die

Autoren nicht, daß der größte Teil der Ergebnisse der Ramanstreuung schon früher von uns in /342/ (diese Arbeit zitieren BOZINIS u. HURRELL = B. u. H.) und /79/ (diese Arbeit zitieren sie nicht, obwohl sie ihnen bekannt war) publiziert wurde.

Die Experimente wurden an einer pseudokubischen Kristallprobe bei Erregung mit einem Argonlaser ($4880 \text{ \AA}$ oder $5145 \text{ \AA}$?) durchgeführt. Die angegebenen Streugeometrien (und noch viele andere) wurden alle auch in dieser Arbeit verwendet; nur die Ermittlung der longitudinalen B-Moden aus der Vorwärtsstreuung ist prinzipiell nicht so einfach möglich, wie B. u. H. angeben (sie konnten ihre Methode auch nicht mit Erfolg anwenden): sie können nur als Grenzwert für $k \rightarrow 0$ bestimmt werden, und das ist der großen Doppelbrechung wegen nur durch Vergleich mit gerechneten Dispersionskurven möglich, insbesondere im komplizierten Fall der p-Polaritonen.

Dämpfung und Kopplung wurden, abgesehen von der soft mode, nur zur Interpretation der IR-Reflexion eingeführt; nur für die A_1 -Polaritonen bei 190 cm^{-1} wurde der Schnittpunkt mit dem unteren Zweig 'entkoppelt', ein Verfahren, das nur für die Änderung der Linienformen interessant wäre, was aber nicht behandelt wurde.

Die Zuordnung aller Phononen ist wie in der früheren Arbeit, s. 3., nur daß 3 longitudinale Phononen nicht mehr als 'aus den Ramanspektren erhalten' bezeichnet werden. Bei den A_1 -Phononen werden TO- und LO-Spektren in yy-Polarisation gezeigt, die mit unseren völlig übereinstimmen. Bei der Interferenz des LO's bei 400 cm^{-1} wurde allerdings unverständlicherweise die Wellenzahl des schwachen Maximums ausgewertet (419 cm^{-1}), nicht die der Spitze ($\sim 437 \text{ cm}^{-1}$), die viel näher an der wirklichen LO-Wellenzahl (433

cm^{-1}) liegt, wie man aus den xx -Spektren sehen kann. Bezüglich des starken Untergrundes kann auch keine Entscheidung zwischen Einphononen- und Zweiphononenprozessen getroffen werden. Die A_1 -Polaritonenspektren werden mit zz -Polarisation für innere Streuwinkel von 1.29 bis 0.35° gezeigt, der unterste Zweig kann bis zu 0.25° herunter gemessen werden. (Die Streugeometrie ist nicht angegeben, dürfte aber $y(zz)y+\Delta x$ sein.)

Im B_1 -TO-Spektrum sind die scharfen und schwachen Linien bei 187 und 267 cm^{-1} im Verhältnis zu den starken Linien intensiver als bei unseren Messungen, wo von der Linie bei 267 cm^{-1} nur Andeutungen zu sehen waren. Die Interferenz der Linie bei 187 cm^{-1} kann nicht durch, wie H. u. B. angeben, Polaritonendreuung am Rückreflex bedingt sein, da bei xz -Polarisation auch für direkte Vorwärtsstreuung die Polaritonenzahl noch deutlich über 200 cm^{-1} liegt; außerdem war auch in unseren Rechtwinkelstreuspektren, wo keine Vorwärtsstreuung stören kann, eine Andeutung der Interferenz zu sehen. Bei den Vorwärtsstreuspektren in Figur 8 von B. u. H. ist, abgesehen von der oben diskutierten Unmöglichkeit, daraus direkt LO -Wellenzahlen abzulesen, leider die Streugeometrie völlig unklar: im Text heißt es „ $y(zx)y+\Delta x$ “, in der Bildunterschrift „ xz -Spektrum der Phononen in der xz -Ebene“ (mit xz -Polarisation kann man allerdings keine Phononen in der xz -Ebene messen) und schließlich im Bild „ $y(zx)y+\varnothing$ “, wobei $\varnothing$ nach einer Zeichnung den Winkel (in der xz -Ebene) zwischen $\vec{k}$ und der x -Achse bedeutet. Außerdem ist unklar, wie die Autoren ohne aufwendige Rechnungen den Parameter $\varnothing$ für jedes Spektrum auf ein ganzzahliges Vielfaches von 10° festgelegt haben; noch dazu variiert $\varnothing$ nach unseren Rechnungen innerhalb eines Spektrums um bis zu 20° .

Das B_2 -Spektrum stimmt mit unseren Messungen überein. Figur 12 von B. u. H. gibt Polaritonenspektren für allgemeine Richtungen wieder ((y, x+z)- oder (x+z, y)-Polarisation?), daraus lassen sich allerdings keine B_2^1 -Wellenzahlen ableiten; mehr wurde nicht diskutiert. Bei Figur 14 und Figur 16 handelt es sich ebenfalls um Polaritonen allgemeiner Richtungen und um unklare Streugeometrien.

- 5.) KULKARNI, S.S.: Rotation of plane of polarization of incident polarized beam of light on reflection from spontaneously polarized crystal surface and observation of surface domain structure. *Ferroelectrics* 9, 245 - 249 (1975), (gemessen an KNbO_3).

- 6.) CHAVES, A.S., F.C.S. BARRETO, R.A. NOGUEIRA u.
B. ZÉKS: Thermodynamics of an eight-site order-disorder model for ferroelectrics. *Phys. Rev. B* 13, 207 - 212 (1976).

Wenn man annimmt, daß das Nb-Ion acht verschiedene Lagen in der Einheitszelle einnehmen kann (Ecken eines Würfels) und die Potentialwälle dazwischen mittels Tunneleffekt durchdringt, so kann man thermodynamisch die richtige Reihenfolge der 4 Phasen von KNbO_3 vorhersagen. Wie das allerdings mit den Kernresonanzmessungen und der gruppentheoretischen Ermittlung der Schwingungsfrequenzen verträglich ist, diskutieren die Autoren nicht.

- 7.) BURNS, Gerald: Dirty displacive ferroelectrics. *Phys. Rev. B* 13, 215 - 226 (1976).

Burns baut seine Theorie der Kopplung der soft mode an Fremdatome /63/ weiter aus, insbesondere für die Anwendung auf Kristalle der Wolfram-Bronze-Struktur.

- 8.) TOMINAGA, Yasunori u. Terutaro NAKAMURA: Discrepancy of dielectric constant between MHz region and Raman frequency region in tetragonal BaTiO_3 . Sol. State Comm. 19, 87 - 90 (1976).

Als Ursache der Unterschiede der statischen DK im MHz- und im Ramanbereich (aus der Polaritonendispersion berechnet) werden Debye-Relaxationen angenommen. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit wird berechnet.

- 9.) Proceedings of the Fifth International Conference on Raman Spectroscopy: Universität Freiburg, 2 - 8 Sept. 1976. Ed. by Eduard D. SCHMID u.a., Freiburg: Schulz, 1976.

Insbesondere interessiert hier aus den vielfältigen Themen der Vortrag von Sergio P.S. PORTO über die Zweifel am Gültigkeitsbereich der soft mode-Theorie: Für viele Kristalle läßt sich nur unter Berücksichtigung der Kopplung mit Relaxationen Übereinstimmung mit der Theorie der Phasenübergänge erzielen.

Auch von B. u. H. wurde auf der Konferenz ein Vortrag gehalten: BOZINIS, D.G., A. SCALABRIN, A.F. PENNA u. S.P.S. PORTO: Temperature dependence of the ferroelectric mode in KNbO_3 . S. 632 - 33.

Neben der schon in /49/ publizierten Temperaturabhängigkeit der soft mode wird auch gezeigt, daß die Frequenz des B_1 -Phonons bei 249 cm^{-1} (das ist allerdings nicht, wie die Autoren behaupten, das niederfrequente B_1 -Phonon) kaum temperaturabhängig ist, obwohl die entsprechende DK ϵ_1 dem CURIE-WEISS-Gesetz gehorcht /337/.

- 10.) MÜLLER, K.A.: Evidence for low octahedral-shell potential in BaTiO_3 and KNbO_3 from ground-state

splitting of Fe^{3+} in cubic oxides. Phys. Rev. B 13,
3209 - 3212 (1976).

- 11.) TOMINAGA, Yasunori u. Terutaro NAKAMURA: Temperature
dependence of dispersion relation of over-damped
E-Polariton in BaTiO_3 . J. Phys. Soc. Japan 39, 746 -
752 (1975).

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden durch Ramanstreuexperimente die optischen Phononen und die Dispersion der Polaritonen des orthorhombischen Kaliumniobat untersucht und mit der phänomenologischen Theorie verglichen. Die Phononenfrequenzen werden den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe zugeordnet.

Die Polaritentheorie und die Grundlagen der ferroelektrischen Phasenübergänge werden kurz wiedergegeben. Die bisherigen Ergebnisse aus der Literatur über Phononen und Polaritonen an Perovskiten und an orthorhombischen Kristallen werden kritisch verglichen. Im ersten Kapitel werden zwei Methoden zur gruppentheoretischen Bestimmung der Form des Ramantensors verglichen. Im Anhang wird über die erste Beobachtung des außerordentlichen obersten Polaritonenzweiges im trigonalen Lithiumniobat berichtet. Das Literaturverzeichnis ist bewußt umfangreich und detailliert gehalten.

- 1.) Der Zusammenhang zwischen der Projektionsoperatormethode und der von BIRMAN entwickelten Methode zur Ermittlung der Form des Ramantensors aus den Clebsch-Gordan-Koeffizienten wird abgeleitet und an Beispielen erläutert. Mit Hilfe der Projektionsoperatormethode wird mit einem Rechenprogramm für die 32 kristallographischen Punktgruppen die Zerlegung von kartesischen Tensoren erster bis vierter Stufe (entsprechend der Infrarot-Aktivität, Ramanaktivität, β - und γ -Hypperramanaktivität) in Anteile, die sich nach den irreduziblen Darstellungen transformieren, durchgeführt.
- 2.) Aus früheren eigenen Messungen der parametrischen Lumineszenz (= Streuung am obersten Polaritonenzweig) an LiNbO_3 und LiJO_3 wird der Brechungsindex im Infraroten berechnet und mit Literaturwerten verglichen. Dar-

aus läßt sich direkt ablesen, daß in die Erhaltungssätze der Lichtstreuung der Pseudoimpuls der Photonen $\hbar \vec{k}$ eingeht und nicht der 'wahre' Impuls $\vec{m} = \hbar \vec{k} / n^2$.

- 3.) Im trigonalen LiNbO_3 wird bei Lasereinstrahlung im 60° -Winkel zur optischen Achse mit fotografischer Registrierung erstmals der außerordentliche oberste Polaritonenzweig beobachtet, und zwar für Frequenzverschiebungen von 1600 bis 2500 cm^{-1} . Durch Anpassung der Hochfrequenz-DK ($\epsilon_{\parallel}^{\infty} = 4.511$, $\epsilon_{\perp}^{\infty} = 4.8786$) können die Meßwerte in gute Übereinstimmung mit den theoretischen Dispersionskurven gebracht werden.
- 4.) Es wird ein Iterationsverfahren entwickelt und auf KNbO_3 angewandt, mit dem die Polaritonendispersion auch bei gleichzeitiger Richtungsdispersion so berechnet werden kann, daß die Kurven unmittelbar mit den Meßwerten verglichen werden können.
- 5.) Die Phononen werden in Rechtwinkel- und Rückstreuung mit allen möglichen Kombinationen von Erreger- und Streulichtpolarisation untersucht. Dadurch können die Wellenzahlen aller A_1 - und A_2 - und aller transversalen B_2 -Phononen bestimmt werden sowie die Wellenzahlen von 3 der 4 transversalen B_1 -Phononen. Durch Vergleich von 2 Spektren, die mit Streuwinkeln von 145° bzw. 134° aufgenommen wurden, konnten auch 2 longitudinale B_1 -Moden identifiziert werden. Große Genauigkeit für die Wellenzahlmessung wird durch ins Spektrum eingeblendete Neon-Eichlinien erreicht.
- 6.) Aus den gemessenen Halbwertsbreiten der Linien werden die Dämpfungskonstanten der Schwingungen bestimmt. Der Einfluß der endlichen Spaltbreite des Spektrographen wird rechnerisch berücksichtigt durch zweimalige Faltung von Gaußfunktionen mit dem Spaltprofil.

- 7.) Für die niederfrequente B_2 -Mode ('soft mode') wird unter der Annahme, daß die Linienform durch Dämpfung bestimmt ist, durch Vergleich mit theoretischen Linienprofilen die harmonische Wellenzahl bestimmt zu $\nu_0 = 50 \text{ cm}^{-1}$ und die Dämpfung zu $\gamma = 49 \text{ cm}^{-1}$.
- 8.) Die Phononen, deren Wellenvektoren entlang den Diagonalen der Hauptebenen liegen (45° -Phononen), werden untersucht. 30 der insgesamt 33 Frequenzen in den 3 Hauptebenen können bestimmt werden, sie stimmen sehr gut mit den berechneten überein. Aus der Aufspaltung einer Linie kann mit großer Wahrscheinlichkeit die Lage eines direkt nicht aufgefundenen B_1 -Phononenpaars ermittelt werden. Die Positionen von 3 weiteren longitudinalen Phononen können ungefähr angegeben werden.
- 9.) Für eine Wellenvektorrichtung außerhalb der Hauptebenen werden Phononenspektren qualitativ diskutiert. Sie stimmen mit der Theorie überein.
- 10.) Die relativen integrierten Intensitäten der Phononenlinien werden bestimmt. Für A_1 -Symmetrie werden aus den gemessenen Intensitäten der transversalen Phononen und dem SHG-Koeffizienten die Intensitäten der longitudinalen Phononen berechnet. Übereinstimmung mit den gemessenen LO-Intensitäten ist durch Anpassung der relativen Vorzeichen nur für yy-Polarisation zu erreichen, wo die Meßgenauigkeit nicht groß ist, nicht dagegen für xx-Polarisation.
- 11.) Mit fotografischer Registrierung werden die obersten Dispersionszweige der B_1 - und B_2 -Polaritonen in grossen Wellenzahlbereichen untersucht. Die Übereinstimmung mit den theoretischen Dispersionskurven ist sehr gut. Dabei kann die Position des obersten B_2 -LO-Phonons ermittelt werden, wenn auch nicht sehr genau. Das B_1 -

Polariton zeigt bei 1350 cm^{-1} ein Intensitätsminimum, die Intensität des B_2 -Polaritons nimmt für kleinere Wellenzahlen monoton ab, bis es unterhalb von 970 cm^{-1} nicht mehr sichtbar ist; ein Minimum könnte daher bei 900 cm^{-1} liegen. Der B_1 -Polaritonenzweig konnte auch fotoelektrisch registriert werden.

- 12.) Im Phononenbereich werden die Polaritonenzweige der 3 polaren Symmetrierassen fotoelektrisch registriert und mit berechneten Dispersionskurven verglichen. Für die totalsymmetrischen Polaritonen, bei denen die 8 Phononenfrequenzen schon aus den Phononenspektren bekannt sind, stimmt Experiment und Theorie ohne jede Anpassung für zz- und xx-Polarisation sehr gut überein. Für die B_1 -Polaritonen kann aus den Messungen die Wellenzahl des longitudinalen Phonons bei 410 cm^{-1} erschlossen werden. Der Verlauf des Zweiges unterhalb von 190 cm^{-1} erhärtet die Vermutung, daß bei tieferen Frequenzen kein weiteres B_1 -Phononenpaar liegt. Abgesehen vom Zweig bei 275 cm^{-1} , der durch andere Strukturen verdeckt wird, stimmen die Messungen an den übrigen 3 Zweigen voll mit der Theorie überein.

Auch bei den B_2 -Polaritonen läßt sich eine LO-Wellenzahl zu 428 cm^{-1} ermitteln. Dagegen kann die Position des LO-Phonons unterhalb von 190 cm^{-1} nicht genauer angegeben werden, da eine Kopplung mit der soft mode vorliegt. Bei diesem niederfrequenten Phonon scheint für Wellenvektoren um 20000 cm^{-1} die Wellenzahl des Maximums wesentlich höher zu liegen als bei Rechtwinkelstreuung (55 anstatt 37 cm^{-1}), um erst für kleine Streuwinkel wieder deutlich abzunehmen. Dieses Verhalten wird für gedämpfte Polaritonen erwartet.

- 13.) Die richtungsabhängigen Polaritonen gemischter Symmetrie (p-Polaritonen) in den 3 Hauptebenen werden insgesamt 11 verschiedenen Streugeometrien untersucht.

Aus drei verschiedenen Meßreihen wird die Wellenzahl des noch fehlenden B_2 -LO-Phonons zu 188 cm^{-1} bestimmt. Die Zuordnung wird in allen Punkten bestätigt. Die Übereinstimmung mit den gerechneten Dispersionskurven ist sehr gut. Nur für Vorwärtsstreuung in $x+z$ -Richtung zeigen sich Abweichungen mit unbekannter Ursache (Fehlorientierung des Kristalls?).

- 14.) Bei höherer spektraler Auflösung kann die symmetriebedingte Aufhebung von 5 verschiedenen Schnittpunkten von Dispersionszweigen beobachtet werden. Die Meßwerte stimmen sehr gut mit den theoretischen Kurven überein.
- 15.) Bei den Polaritonen mit Wellenvektoren außerhalb der Hauptebenen konnten beide oberen Zweige gleichzeitig fotografisch registriert werden. Auch für niedrige Wellenzahlen stimmen die fotoelektrisch registrierten Spektren qualitativ mit der Theorie überein.
- 16.) Mit der aus den Phononen- und Polaritonenspektren abgeleiteten vollständigen Zuordnung können über die LST-Relation die statischen Dielektrizitätskonstanten berechnet werden. Die Abweichungen gegenüber den direkt gemessenen Werten werden diskutiert. Der Vergleich mit den Zuordnungen anderer Perovskite zeigt gute Übereinstimmung.

Literaturverzeichnis

Da ein nicht unerheblicher Teil der Zeit bei der Durchführung einer wissenschaftlichen Untersuchung für das Aufsuchen der Literatur verwendet wird, soll hier das Ergebnis, soweit möglich, wenigstens in Form eines ausführlichen Literaturverzeichnisses nutzbar gemacht werden.

Auch bei Zeitschriftenaufsätzen wurde generell der Sachtitel angegeben. Der Umfang der Arbeiten und bei umfangreicheren (wie Übersichtsartikel, Dissertationen, Lehrbücher) auch die Zahl der enthaltenen Literaturzitate ist angegeben, um kenntlich zu machen, inwieweit die einzelnen Veröffentlichungen als Einstieg in ein Arbeitsgebiet geeignet sind. Einige Vornamen wurden ergänzt. Aus kyrillischer Schrift wurden Namen nach den wissenschaftlichen Regeln transliteriert; die in den Aufsätzen meistens vorliegende Form nach englischer Transliteration wurde in Klammern angegeben. Die Ordnung ist alphabetisch nach den ersten Verfassern, wo diese fehlen nach dem ersten Wort des Sachtitels.

- /1/ ACHMANOV (Akhmanov), S.A., V.V. FADEEV, R.V. CHOCHLOV (Khokhlov) u. O.N. ČUNAEV (Chunaev): Quantum noise in parametric light amplifiers. JETP Lett. 6, 85 - 7 (1967). (russ.: ŽETF - Pis. Red. 6, 575 - 8 (1967))
- /2/ AGRANOVÍČ, V.M. (Agranovich) u. V.L. GINZBURG: Theory of Raman scattering of light with formation of polaritons (real excitons). Sov. Phys. JETP 34, 662 - 667 (1972). (russ.: Ž. Eksp. Teor. Fiz. 61, 1243 - 1253 (1971))
- /3/ AGRAWAL, D.K. u. C.H. PERRY: Long wavelength optical phonons and phase transitions in SbSI. In /264/, S. 401 - 5.
- /4/ AGRAWAL, D.K. u. C.H. PERRY: Long-wavelength optical phonons and phase transitions in SbSI. Phys. Rev. B 4, 1893 - 1902 (1971).
- /5/ AHRENS, K.H.F., G. SCHAAACK u. B. UNGER: Instrumental effects in the Raman lineshapes of polaritons. J. Phys. E 8, 659 - 62 (1975).
- /6/ ANDA, Enrique: Angular dispersion of large wave-vector polaritons in ferroelectric NaNO_2 . Solid State Comm. 9, 1545 - 50 (1971).
- /7/ ANDRADE, P. da R., A.D. PRASAD RAO, R.S. KATIYAR u. Sergio P.S. PORTO: Analysis of the relationship between temperature dependence of the libration mode and dielectric relaxation in NaNO_2 . Solid State Comm. 12, 847 - 851 (1973).

- /8/ ANDRADE, P. da R. u. Sergio P.S. PORTO: On line-width of phonons associated to a disorder mechanism. Solid State Comm. 13, 1249 - 54 (1973).
- /9/ ANDRADE, P. da R. u. Sergio P.S. PORTO: Hard core phonon frequency at transition temperature. Solid State Comm. 14, 547 - 550 (1974).
- /10/ ANDRADE, P. da R., Gunnar BORSTEL u. Ludwig MERTEN: Numerical calculations for the effect of a Brownian sublattice on polariton dispersion. phys. stat. sol. (b) 67, 129 - 136 (1975).
- /11/ ARNAUD, J.A.: Momentum of photons. Amer. J. Phys. 42, 71 - 73 (1974).
- /12/ ASAWA, C.K. u. M.K. BARNOSKI: Raman spectra and mode frequency shifts of ferroelectric sodium nitrite at 77 and 294° K. Phys. Rev. B 2, 205 - 213 (1970).
- /13/ ASAWA, C.K.: Frequency versus wave vector for a diatomic ionic orthorhombic biaxial crystal. Phys. Rev. B 2, 2068 - 2077 (1970).
- /14/ AXE, J.D., J. HARADA u. G. SHIRANE: Anomalous acoustic dispersion in centrosymmetric crystals with soft optic phonons. Phys. Rev. B 1, 1227 - 33 (1970).
- /15/ AXE, John D. u. Gen SHIRANE: Exploring phase transformations with neutron scattering. Physics today. Sept. 1973, 32 - 38.

- /16/ BABKOV, L.M., M.A. KOVNER, V.I. MEL'NIK, G.A. PUČKOVSKAJA, N.P. CHARČENKO u. M.T. ŠPAK: Kolebatel'nye spektry, spektry ljuminescencii i pogloščeniya benzofenona i ich interpretacija. Optika i Spektrosk. 35, 58 - 62 (1973). (engl.: Optics Spectrosc. 35, 33 - 36 (1973))
- /17/ BALKANSKI, M., M.K. TENG, M. MASSOT u. S.M. SHAPIRO: Raman scattering in ferroelectric semiconductor SbSI. In: /264/, S. 392 - 5.
- /18/ BALKANSKI, M., M.K. TENG, S.M. SHAPIRO u. M.K. ZIOLKIEWICZ: Lattice modes and phase transition in SbSI. phys. stat. sol. (b) 44, 355 - 68 (1971).
- /19/ BARBOSA, G.A., A. CHAVES u. Sergio P.S. PORTO: Temperature dependence of the Raman cross sections in BaTiO₃ and SrTiO₃. Solid State Comm. 11, 1053 - 5 (1972).
- /20/ BARKER, A.S. jr.: Transverse and longitudinal optic mode study in MgF₂ and ZnF₂. Phys. Rev. 136, A 1290 - A 1295 (1964).
- /21/ BARKER, A.S. jr.: Temperature dependence of the transverse and longitudinal optic mode frequencies and charges in SrTiO₃ and BaTiO₃. Phys. Rev. 145, 391 - 9 (1966).
- /22/ BARKER, A.S. jr. u. Rodney LOUDON: Dielectric properties and optical phonons in LiNbO₃. Phys. Rev. 158, 433 - 445 (1967).
- /23/ BARKER, A.S. jr. u. Rodney LOUDON: Response functions in the theory of Raman scattering by vibrational and polariton modes in dielectric crystals. Rev. Mod. Phys. 44, 18 - 47 (1972), 78 Zitate.

- /24/ BARNOSKI, M.K. u. J.M. BALLANTYNE: Temperature-dependent vibrational modes in sodium nitrite. Phys. Rev. 174, 946 - 52 (1968).
- /25/ BEHRINGER, Josef: Faktorgruppenanalyse. Vorlesungen an der Univ. München, SS 1972. 38 Bl., unveröffentlicht.
- /26/ BEHRINGER, Josef: Factor group analysis revisited and unified. In: Solid state physics. Berlin u.a.: Springer, 1973, S. 161 - 199, 31 Zitate. (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 68)
- /27/ BEHRINGER, Josef: Der Ramaneffekt an Kristallen. Vervielfältigtes Vorlesungsmanuskript, 1975. Unveröffentlicht.
- /28/ BELIKOVA, G.S., L.A. KULEVSKI (Kulevsky), JU.N. POLIVANOV, S.N. POLUEKTOV, K.A. PROCHOROV (Prokhorov), V.D. ŠIGORIN (Shigorin) u. G.P. ŠIPULO (Shipulo): Light scattering from polaritons in ~~m~~-dinitrobenzene single crystal. J. Raman Spectr. 2, 493 - 5 (1974).
- /29/ BENDOW, Bernard u. Joseph Leon BIRMAN: Polariton theory of resonance Raman scattering in insulating crystals. Phys. Rev. B 1, 1678 - 86 (1970).
- /30/ BENSON, H.J. u. D.L. MILLS: Polaritons in tetragonal BaTiO_3 : theory of the Raman line shape. Solid State Comm. 8, 1387 - 93 (1970).
- /31/ BERSUKER, J.B.: On the origin of ferroelectricity in perovskite-type crystals. Phys. Lett. 20, 589 - 90 (1966).
- /32/ BIRMAN, Joseph Leon: Symmetry changes, phase transitions and ferroelectricity. In: //115/, S. 20 - 61.

- /33/ BIRMAN, Joseph Leon u. Rhoda Berenson: Scattering tensors and Clebsch-Gordan coefficients in crystals. Phys. Rev. B 9, 4512 - 7 (1974).
- /34/ BIRMAN, Joseph Leon: Theory of crystal space groups and infra-red and Raman lattice processes of insulating crystals. In: Handbuch der Physik. Hrsg. von Siegfried Flügge, Bd. XXV, 2b: Licht und Materie Ib. Bandherausgeber Ludwig Genzel. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1974. XVII, 538 S. mit 34 Ill., 62 Zitate (und viele weitere in Fußnoten).
- /35/ BOBB, L.C., I. LEFKOWITZ u. L. MULDAWER: Raman spectra of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Ferroelectrics 2, 217 - 23 (1971).
- /36/ BOBOVIČ, Ja.S. (Bobovich, Ya.S.) u. E.V. BURSIAŇ: The Raman spectrum of barium titanate. Optics Spectrosc. 11, 69 - 70 (1961). (russ.: Optika i Spektrosk. 11, 131 - 2 (1961))
- /37/ BOFILIAS, Joannis: Über den Nachweis von inaktiven Schwingungen in Benzol und Deuterobenzol. Dissertation Univ. München, 1969. 64 S.
- /38/ BONILLA, I.R. u. H.N. RUTT: Angular dispersion of phonons in biaxial NaNO_2 . phys. stat. sol. (b) 69, 395 - 8 (1975).
- /39/ BORN, Max u. Kun HUANG: Dynamical theory of crystal lattices. Oxford: University Press, 1954. XII, 420 S.
- /40/ BORSTEL, Gunnar u. Ludwig MERTEN: Eigenfrequencies and eigenvectors of polaritons with application to LiNbO_3 . I. Long optical phonons. Z. Naturf. 26a, 653 - 660 (1971).

- /41/ BORSTEL, Gunnar u. Ludwig MERTEN: Eigenvektoren und Intensitäten der Raman-Linien von Polaritonen in ein- und zweiachsigen Ionenkristallen. Z. Naturf. 28a, 1038 - 1039 (1973).
- /42/ BORSTEL, Gunnar: Theorie der Polaritonen in zweiachsigen endlichen Ionenkristallen. Z. Naturf. 28a, 1055 - 1058 (1973).
- /43/ BORSTEL, Gunnar u. Ludwig MERTEN: Phenomenological theory of damped polaritons. In: /256/, S. 71 - 75.
- /44/ BORSTEL, Gunnar, Hans Jürgen FALGE u. Andreas OTTO: Surface and bulk phonon-polaritons observed by attenuated total reflection. In: Springer tracts in modern physics, Vol. 74, S. 107 - 148 (1974), 108 Zitate.
- /45/ BORSTEL, Gunnar, P. da R. ANDRADE u. Ludwig MERTEN: Temperature dependence of coupled optical phonons and Debye relaxations in ferroelectric order-disorder crystals. phys. stat. sol. (b) 70, 641 - 651 (1975).
- /46/ BOYD, G.D., W.L. BOND u. H.L. CARTER: Refractive index as a function of temperature in LiNbO_3 . J. Appl. Phys. 38, 1941 - 3 (1967).
- /47/ BOYD, G.D. u. D.A. KLEINMAN: Parametric interaction of Gaussian light beams. J. Appl. Phys. 39, 3597 - 3639 (1968).
- /48/ BOZINIS, Dimitrios u. J.P. HURRELL: Dielectric properties and optical phonons of orthorhombic KNbO_3 . 1975 March Meeting of the American Physical Society, Denver. Abstract in Bull. Am. Phys. Soc. II 20, 327 (1975).

- /49/ BOZINIS, Dimitrios G. u. Artemio SCALABRIN:
Temperature dependent Raman scattering and dielectric properties of orthorhombic KNbO_3 . In: /265/, S. 856 - 60.

- /50/ BRANDMÜLLER, Josef u. Heribert MOSER: Einführung in die Ramanspektroskopie. Darmstadt: Steinkopff, 1962. XVI, 515 S. m. 193 Abb. u. 76 Tab., 576 Zitate.

- /51/ BRANDMÜLLER, Josef u. Heinz W. SCHRÖTTER: Laser Raman spectroscopy of the solid state. Fortschr. d. chem. Forschung - Topics in Chemistry 36, 85 - 127 (1973), 114 Zitate.

- /52/ BUDIN, J.P., B. GODARD u. J. DUCUING: K-8-Non-collinear interactions in parametric luminescence. IEEE J. Quantum Electr. QE4, 831 - 7 (1968).

- /53/ BURNS, Gerald, J.D. AXE u. D.F. O'KANE: Raman measurements of $\text{NaBa}_2\text{NbO}_{15}$ and related ferroelectrics. Solid State Comm. 7, 933 - 6 (1969).

- /54/ BURNS, Gerald u. Bruce A. SCOTT: Raman studies of underdamped soft modes in PbTiO_3 . Phys. Rev. Lett. 25, 167 - 170 (1970).

- /55/ BURNS, Gerald u. Bruce A. SCOTT: Raman spectra of polycrystalline solids: application to the $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ system. Phys. Rev. Lett. 25, 1191 - 94 (1970).

- /56/ BURNS, Gerald u. Bruce A. SCOTT: Raman scattering in the ferroelectric system $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$. Solid State Comm. 9, 813 - 817 (1971).

- /57/ BURNS, Gerald: Powder Raman spectra: application to displacive ferroelectrics. Mat. Res. Bull. 6, 923 - 930 (1971).
- /58/ BURNS, Gerald: Polariton results in ferroelectrics with the tungsten bronze crystal structure. Appl. Phys. Lett. 20, 230 - 3 (1972).
- /59/ BURNS, Gerald: Temperature dependent polariton measurements in BaTiO_3 . Phys. Lett. 43A, 271 - 2 (1973).
- /60/ BURNS, Gerald u. Bruce A. SCOTT: Lattice modes in ferroelectric perovskites: PbTiO_3 . Phys. Rev. B 7, 3088 - 3101 (1973).
- /61/ BURNS, Gerald: Polariton studies in ferroelectrics. In /256/, S. 45 - 48.
- /62/ BURNS, Gerald: Lattice modes in ferroelectric perovskites. II. $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ including BaTiO_3 . Phys. Rev. B 10, 1951 - 9 (1974).
- /63/ BURNS, Gerald u. Elias BURSTEIN: 'Dirty' displacive ferroelectrics. Ferroelectrics 7, 297 - 9 (1974).
- /64/ BURSTEIN, Elias, S. USHIODA, Aaron PINCZUK u. James F. SCOTT: Raman scattering by polaritons in polyatomic crystals. In: /196/, S. 43 - 56.
- /65/ CAMPILLO, A.J. u. C.L. TANG: Spontaneous parametric scattering of light in LiIO_3 . Appl. Phys. Lett. 16, 242 - 4 (1970).
- /66/ CHAVES, A.S. u. Sergio P.S. PORTO: Generalized Lyddane-Sachs-Teller relation. Solid State Comm. 13, 865 - 868 (1973).

- /67/ CHAVES, A., P. da R. ANDRADE, R.S. KATIYAR, u. Sergio P.S. PORTO: Coupled polaritons of A_1 symmetry in $BaTiO_3$. In: /256/, S. 57 - 64.
- /68/ CHAVES, A., R.S. KATIYAR u. Sergio P.S. PORTO: Coupled modes with A_1 symmetry in tetragonal $BaTiO_3$. Phys. Rev. B 10, 3522 - 33 (1974).
- /69/ CHRISTIE J.J. u. D.J. LOCKWOOD: Selection rules for three- and four-photon Raman interactions. J. Chem. Phys. 54, 1141 - 54 (1971).
- /70/ ČISLER (Chisler), E.V., Ivanka T. SAVATINOVA u. V.M. FRIDKIN: A study of the phase transition in ferroelectric $SbSI$ crystals using the Raman scattering spectrum. Sov. Phys. Solid State 12, 2327 - 31 (1971). (russ.: Fiz. Tver. Tela 12, 2882 - 87 (1970))
- /71/ CLAUS, Reinhart: Lichtstreuung an optischen Phononen und Polaritonen. Dissertation Univ. München 1970. 169 S., 119 Zitate.
- /72/ CLAUS, Reinhart: An experimental arrangement for the observation of light scattering by polaritons. Rev. Sci. Instr. 42, 341 - 3 (1971).
- /73/ CLAUS, Reinhart: Light scattering by optical phonons and polaritons in perfect crystals. phys. stat. sol. (b) 50, 11 - 32 (1972), 55 Zitate.
- /74/ CLAUS, Reinhart, Gunnar BORSTEL, Emil WIESEN-DANGER u. Ludwig STEFFAN: Directional dispersion and assignment of optical phonons in $LiNbO_3$. Z. Naturf. 27a, 1187 - 1192 (1972).

- /75/ CLAUS, Reinhart u. Franz Xaver WINTER: New experimental investigations of the ordinary and extraordinary phonon and polariton spectra of LiNbO_3 . In: /256/, S. 41 - 44.
- /76/ CLAUS, Reinhart: Dispersion effects of polar optical modes in perfect crystals. In: Rendiconti della scuola internazionale di fisica Enrico Fermi. LV Corso 1972: Lattice dynamics and intermolecular forces. Ed.: S. CALIFANO. New York: Academic Press, 1975. S. 470 - 502, 48 Zitate.
- /77/ CLAUS, Reinhart, Ludwig MERTEN u. Josef BRAND-MÜLLER: Light scattering by phonon-polaritons. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1975. VII, 237 S. m. 55 Abb., 357 Zitate. (Springer tracts in modern physics - Ergebnisse d. exakten Naturwiss., Vol. 75)
- /78/ CLAUS, Reinhart u. Franz Xaver WINTER: Polaritonen-dispersion im orthorhombischen KNbO_3 . 74. Hauptversammlung der BunsenGesellschaft f. physikalische Chemie, Wien, 8. - 10. 5. 1975. Ber. Bunsen-Ges. phys. Chemie 79, 1034 - 40 (1975).
- /79/ CLAUS, Reinhart u. Franz Xaver WINTER: Polariton dispersion in orthorhombic KNbO_3 . In: /265/, S. 485 - 493.
- /80/ COCHRAN, William: Crystal stability and the theory of ferroelectricity. Adv. Phys. 9, 387 - 423 (1960).
- /81/ COCHRAN, William: Crystal stability and the theory of ferroelectricity. Part II: Piezoelectric crystals. Adv. Phys. 10, 401 - 420 (1961).

- /82/ COCHRAN, William u. R.A. COWLEY: Dielectric constants and lattice vibrations. J. Phys. Chem. Solids 23, 447 - 450 (1962).
- /83/ COCHRAN, William: Neutron scattering and dielectric properties of perovskite-type crystals. phys. stat. sol. 30, K157 - K160 (1968).
- /84/ COHEN, Morrel H. u. J. RUVALDS: Two-phonon bound states. Phys. Rev. Lett. 23, 1378 - 81 (1969).
- /85/ COMÈS, Robert, Marianne LAMBERT u. André GUINIER: The chain structure of BaTiO_3 and KNbO_3 . Solid State Comm. 6, 715 - 9 (1968).
- /86/ COMÈS, Robert, Marianne LAMBERT, u. André GUINIER: Désordre de structure dans BaTiO_3 et KNbO_3 . C.R. Acad. Sc. Paris 266 B, 959 - 62 (1968).
- /87/ COMÈS, Robert, Marianne LAMBERT u. André GUINIER: Désordre linéaire dans les cristaux (cas du silicium, du quartz, et des pérovskites ferroélectriques). Acta Cryst. A26, 244 - 54 (1970).
- /88/ COMÈS, Robert, F. DENOYER, u. Marianne LAMBERT: Désordre de structure dans les cristaux du type perovskite. Journal de physique 32, Suppl. C5a, 195 - 203 (1971).
- /89/ COMÈS, Robert u. G. SHIRANE: Neutron-scattering analysis of the linear-displacement correlations in KTaO_3 . Phys. Rev. B 5, 1886 - 91 (1972).

- /90/ COMÈS, Robert: Broad neutron groups in inelastic neutron scattering and anomalous anisotropy of the energy of the dispersion branches. phys. stat. sol. (b) 56, 313 - 8 (1973).
- /91/ CONNOLLY, Tom F. u. Errett TURNER: Ferroelectric materials and ferroelectricity. New York u.a.: IFI/Plenum, 1970. XI, 685 S. (Solid state physics literature guides, Vol. 1)
- /92/ CONOLLY, Tom F. u. Donald T. HAWKINS: Ferroelectrics literature index. New York u.a.: IFI/Plenum, 1974. XIII, 705 S. (Solid state physics literature guides, Vol. 6)
- /93/ CORNWELL, John Francis: Group theory and electronic energy bands in solids. Amsterdam, London: North-Holland Publ., 1969. XIV, 288 S. (Selected topics in solid state physics; Vol. 10)
- /94/ COTTS, R.M. u. W.D. KNIGHT: Nuclear Resonance of Nb⁹³ in KNbO₃. Stanford Meeting of the Am. Phys. Soc., December 28 - 30, 1953. Abstract in Phys. Rev. 93, 940. (1954).
- /95/ COTTS, R.M. u. W.D. KNIGHT: Nuclear Resonance of Nb⁹³ in KNbO₃. Phys. Rev. 96, 1285 - 93 (1954).
- /96/ COUTURE, Lucienne, Michel KRAUZMAN u. Jean-Paul MATHIEU: Variation des fréquences Raman avec l'orientation des ondes élastiques diffusantes dans les cristaux d'acide iodique & HIO₃. C.R. Acad. Sci. Paris 270 B, 1246 - 8 (1970).
- /97/ COUZI, M. u. P.V. HUONG: Spectres infrarouge et Raman des pérovskites. Annales de Chimie 9, 19 - 29 (1974).

- /98/ CRACKNELL, A.P.: Group theory in solid-state physics is not dead yet, alias: some recent developments in the use of group theory in solid-state physics. Adv. Phys. 23, 673 - 866 (1974), ca. 200 Zitate.
- /99/ CURRAT, R., Robert COMÈS, B. DORNER u. Emil WIESENDANGER: Inelastic neutron scattering in orthorhombic KNbO_3 . J. Phys. C 7, 2521 - 39 (1974).
- /100/ CYVIN, Sven Josef, John Edward RAUCH u. John Courtney DECIUS: Theory of hyper-Raman effects (Nonlinear inelastic light scattering): Selection rules and depolarization ratios for the second-order polarizability. J. Chem. Phys. 43, 4083 - 95 (1965).
- /101/ DAMEN, T.C., Sergio P.S. PORTO u. B. TELL: Raman effect in zinc oxide. Phys. Rev. 142, 570 - 4 (1966).
- /102/ DAVIS, T.G.: Dielectric properties and soft modes in the ferroelectric mixed crystals $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$. Phys. Rev. B 5, 2530 - 37 (1972).
- /103/ DENOYER, F., Marianne LAMBERT, A.M. LEVELUT u. André GUINIER: Crystals with an incompletely ordered structure. Sov. Phys. Cryst. 16, 1002 - 1011 (1972). (russ.: Kristallografija 16, 1140 - 9 (1971))
- /104/ DESHMUKH, K.G. u. S.G. INGLE: Interferometric studies of domain structures in potassium niobate single crystals. J. Phys. D 4, 124 - 32 (1971).
- /105/ DESHMUKH, K.G. u. S.G. INGLE: Domain structures in KNbO_3 single crystals associated with step ladders on pseudocubic (001) planes. J. Phys. D 4 1633 - 6 (1971).

- /106/ DESHMUKH, K.G. u. S.G. INGLE: Domains in KNbO_3 single crystals from pseudocubic $\{001\}$ cleavage planes. Indian J. Pure Appl. Phys. 10, 29 - 33 (1972).
- /107/ DESHMUKH, K.G. u. S.G. INGLE: Optical studies of domain structure in KNbO_3 single crystals. Indian J. Pure Appl. Phys. 10, 353 - 355 (1972).
- /108/ DESHMUKH, K.G. u. S.G. INGLE: Low frequency dielectric studies in KNbO_3 single crystals. Indian J. Pure Appl. Phys. 10, 839 - 41 (1972).
- /109/ DESHMUKH, K.G. u. S.G. INGLE: Optical and etching studies on single crystals of potassium niobate. Indian J. Pure Appl. Phys. 10, 881 - 4 (1972).
- /110/ DI DOMENICO jr., M., Sergio P.S. PORTO u. S.H. WEMPLE: Evidence from Raman scattering for an overdamped soft optic mode in BaTiO_3 . Phys. Rev. Lett. 19, 855 - 7 (1967).
- /111/ DI DOMENICO Jr., M., S.H. WEMPLE, Sergio P.S. PORTO u. R.P. BAUMANN: Raman spectrum of single-domain BaTiO_3 . Phys. Rev. 174, 522 - 30 (1968).
- /112/ DI DOMENICO, M. u. S.H. WEMPLE: Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical and nonlinear optical effects. J. Appl. Phys. 40, 720 - 734 (1969).
- /113/ DOBRŽANSKIJ (Dobrzhanskii), G.F., V.F. KITAEVA, L.A. KULEVSKIJ (Kuleskii), JU.N. POLIVANOV, S.N. POLUEKTOV, A.M. PROKHOROV (Prokhorov) u. N.N. SOBOLEV: Spontaneous parametric emission of the $\alpha\text{-HfO}_3$ crystal. Sov. Phys. JETP Lett. 12, 353 - 5 (1970). (russ.: ŽETF Pis. Red. 12, 505 - 8 (1970))

- /114/ DVOŘÁK, V.: Mixing of acoustic and soft optic modes in ferroelectric BaTiO_3 . Phys. Rev. 167, 525 - 8 (1968).
- /115/ Ferroelectricity: proceedings of the Symposium on Ferroelectricity, General Motors Research Laboratories, Warren, Mich., 1966. Ed. by Edward F. WELLER. Amsterdam u.a.: Elsevier, 1967. XIV, 318 S.
- /116/ Festkörperprobleme XII - Advances in solid state physics. Ed. by Otfried MADELUNG. Oxford - Braunschweig: Pergamon; Vieweg, 1972. darin: MERTEN, Ludwig: Polaritonen (Theorie). S. 343 - 379, 55 Zitate. CLAUS, Reinhart: Polaritonen (Experiment). S. 381 - 410, 61 Zitate.
- /117/ FLEURY, Paul A.: Anomalous phonon behaviour near the phase transition in ferroelastic-ferroelectric $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. Solid State Comm. 8, 601 - 5 (1970).
- /118/ FLEURY, Paul A. u. P.D. LAZAY: Acoustic-soft-optic mode interactions in ferroelectric BaTiO_3 . Phys. Rev. Lett. 26, 1331 - 4 (1971).
- /119/ FLEURY, Paul A.: Soft mode phase transitions: I Basic concepts, II Interactions and critical phenomena. Comments on solid state physics 4, 149 - 157 u. 167 - 177 (1972).
- /120/ FONTANA, Marco P. u. Marianne LAMBERT: Linear disorder and temperature dependence of Raman scattering in BaTiO_3 . Solid State Comm. 10, 1 - 4 (1972).

- /121/ FONTANA, Marco P., Marianne LAMBERT u. Anne-Marie QUITTET: Désordre de structure et diffusion Raman de BaTiO_3 et KNbO_3 . Journal de Physique 33, Suppl. C 2, 53 - 54 (1972).
- /122/ FONTANA, Marco P. u. C. RAZZETTI: Raman spectroscopy of the orthorhombic-rhombohedral structural transition in ferroelectric KNbO_3 . Solid State Comm. 17, 377 - 380 (1975).
- /123/ FONTANA, Marco P., C. RAZZETTI, Anne-Marie QUITTET u. Michel KRAUZMAN: Raman spectroscopy of the orthorhombic-rhombohedral structural transition in ferroelectric KNbO_3 . Abstract in /265/, S. 850 - 51.
- /124/ FUKUDA, Tsuguo u. Yutaka UEMATSU: Preparation of KNbO_3 single crystal for optical applications. Japan J. Appl. Phys. 11, 163 - 9 (1972).
- /125/ FUKUDA, Tsuguo, Hitoshi HIRANO, Yutaka UEMATSU u. Toshiharu ITO: Dielectric constant of orthorhombic KNbO_3 single domain crystal. Japan J. Appl. Phys. 13, 1021 - 2 (1974).
- /126/ FUKUMOTO, Takaaki: Studies on phonon-Raman scattering on solids. Dissertation Osaka University, Dezember 1974. V, 120 S.
- /127/ FUKUMOTO, Takaaki, A. OKAMOTO, T. HATTORI, A. MITSUISHI u. Tsuguo FUKUDA: Light scattering by polariton modes of KNbO_3 in orthorhombic phase. Solid State Comm. 17, 427 - 431 (1975).

- /128/ FURMAN, E., O. BRAFMAN u. J. MAKOVSKY: Phonons and ferroelectric phase transitions in SbSBr and SbSI and their solid solutions. Phys. Rev. B 8, 2341 - 8 (1973).
- /129/ GANGULY, Achintya K. u. Joseph Leon BIRMAN: Theory of lattice Raman scattering in insulators. Phys. Rev. 162, 806 - 816 (1967).
- /130/ GOODENOUGH, John B. u. James A. KAFALAS: Exploring the $A^+B^{5+}O_3$ compounds. J. Sol. State Chem. 6, 493 - 501 (1973).
- /131/ GRÄNICHNER, H. u. K.A. MÜLLER: On the nature of phase transitions and nomenclature. Mat. Res. Bull. 6, 977 - 87 (1971).
- /132/ GRAF, L., G. SCHAACK u. B. UNGER: Angular dispersion of polar phonons in biaxial crystals. phys. stat. sol. (b) 54, 261 - 72 (1972).
- /133/ GRAF, L., G. SCHAACK u. B. UNGER: Raman scattering efficiency of generalized polaritons in a biaxial crystal. In: /256/, S. 49 - 56.
- /134/ GÜNTHER, P.: Electro-optical properties of $KNbO_3$. Opt. Comm. 11, 285 - 90 (1974).
- /135/ HARADA, Jimpei u. Goro HONJO: X-ray studies of the lattice vibration in tetragonal barium titanate. J. Phys. Soc. Japan 22, 45 - 57 (1967).
- /136/ HARADA, J., J.D. AXE u. G. SHIRANE: Neutron-scattering study of soft modes in cubic $BaTiO_3$. Phys. Rev. B 4, 155 - 62 (1971).

- /137/ HARBEKE, G., E.F. STEIGMEIER u. R.K. WEHNER:
Soft phonon mode and mode coupling in SbSI.
Solid State Comm. 8, 1765 - 8 (1970).
- /138/ HARTWIG, C.M., E. WIENER-AVNEAR u. Sergio P.S.
PORTO: Analysis of the temperature-dependent
phonon structure in sodium nitrite by Raman
spectroscopy. Phys. Rev. B 5, 79 - 91 (1972).
- /139/ HARTWIG, C.M., E. WIENER-AVNEAR, J. SMIT u.
Sergio P.S. PORTO: Phonon coupling and angular
dispersion in biaxial NaNO_2 . Phys. Rev. B 3,
2078 - 2080 (1971).
- /140/ HEIMAN, D. u. S. USHIODA: Dispersion of the soft
E-mode polariton in BaTiO_3 . Phys. Rev. B 9, 2122 -
28 (1974).
- /141/ HEIMAN, D. u. S. USHIODA: Dispersion of the soft
E-mode polariton in BaTiO_3 . Ferroelectrics 8,
577 - 9 (1974).
- /142/ HENRY, C.H. u. John Josef HOPFIELD: Raman
scattering by polaritons. Phys. Rev. Lett. 15, 964 -
6 (1965). Reprint in /256/.
- /143/ HERZBERG, Gerhard: Molecular spectra and molecular
structure. Bd. II: Infrared and Raman spectra of
polyatomic molecules. 12. Aufl. Toronto, New York,
London: van Nostrand, 1966. XIII, 632 S. m. 174
Fig. u. 148 Tab., 978 Zitate.
- /144/ HEWAT, A.W.: Soft modes and the structure,
spontaneous polarization and Curie constants of
perovskite ferroelectrics: tetragonal potassium
niobate. J. Phys. C 6, 1074 - 84 (1973).

- /145/ HEWAT, A.W.: Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures. J. Phys. C 6, 2559 - 72 (1973).
- /146/ HOPFIELD, John Josef: Theory of the contributions of excitons to the complex dielectric constant of crystals. Phys. Rev. 112, 1555 - 67 (1958).
Reprint in /256/.
- /147/ HOPFIELD, John Josef: Aspects of polaritons. Proceedings of the International Conference on Physics of Semiconductors, Kyoto 1966 = J. Phys. Soc. Japan 21, Suppl. (1966) S. 77 - 88, 18 Zitate, Reprint in /256/.
- /148/ HOPFIELD, John Josef: Excitons and their electromagnetic interactions. In: Rendiconti della scuola internazionale di fisica Enrico Fermi. XLII Corso: Ottica quantistica. Ed.: R.J. GLAUBER. New York: Academic Press, 1969. S. 340 - 396, 49 Zitate.
- /149/ HUANG, Kun: Lattice vibrations and optical waves in ionic crystals. Nature 167, 779 - 80 (1951).
- /150/ HUANG, Kun: On the interaction between the radiation field and ionic crystals. Proc. Roy. Soc. A 208, 352 - 365 (1951). Reprint in /256/.
- /151/ HÜLLER, Alfred: Soft phonon dispersion in BaTiO_3 . Z. Physik 220, 145 - 58 (1969).
- /152/ HÜLLER, Alfred: Displacement correlation and anomalous X-ray scattering in BaTiO_3 . Solid State Comm. 7, 589 - 91 (1969).

- /153/ HURST, J.J. u. A. LINZ: Crystal growth and neutron characterization of potassium niobate. Mat. Res. Bull. 6, 163 - 8 (1971).
- /154/ HUSSON, Élisabeth u. Nguyen QUY DAO: Étude du spectre Raman polarisé du niobate de calcium. C.R. Acad. Sci. Paris 279 C, 141 - 143 (1974).
- /155/ IKEGAMI, Seiji: Raman spectrum of BaTiO_3 . J. Phys. Soc. Japan 19, 46 - 51 (1964).
- /156/ INOUE, M.: Dielectric dispersion formula for ferroelectrics. Phys. Lett. 47 A, 311 - 312 (1974).
- /157/ International tables for X-ray crystallography. Ed. by Norman F.M. HENRY and Kathleen LONSDALE. 3rd ed. Birmingham: Kynoch Press, 1969. Vol. 1: Symmetry groups. XI, 558 S.
- /158/ ISHIBASHI, Yoshihiro u. Yutaka TAKAGI: Force constants in BaTiO_3 and SrTiO_3 . J. Phys. Soc. Japan 31, 1712 - 8 (1971).
- /159/ JHA, S.S. u. J.W.F. WOO: Theory of nonlinear light scattering from phonons in crystals. Nuovo Cim. 2B, 167 - 182 (1971).
- /160/ KAIFU, Yôzô, Teruo KOMATSU, Taizô HIRANO u. Toshio INOBUCHI: Temperature dependence of the absorption edge in ferroelectric KNbO_3 crystals. J. Phys. Soc. Japan 23, 903 (1967).
- /161/ KATPATAL, A.G. u. K.G. DESHMUKH: Surface-charge layers on ferroelectric KNbO_3 crystals. J. Phys. D 5, 1937 - 44 (1972).

- /162/ KATZ, Lewis u. Helen D. MEGAW: The structure of potassium niobate at room temperature: the solution of a pseudosymmetric structure by Fourier methods. Acta Cryst. 22, 639 - 648 (1967).
- /163/ KIEFER, Wolfgang: Ramanspektroskopie mit einem quasikontinuierlichen Rubinlaser: Ramanspektren anorganischer Halogenverbindungen. Dissertation Univ. München, 1970. 152 S.
- /164/ KINASE, Wataru; Yoshihiro ISHIBASHI u. Kiyoshi MATUURA: On the lattice vibration of cubic BaTiO_3 . J. Phys. Soc. Japan 19, 264 - 8 (1964).
- /165/ KIND, R., B. BALMER u. J. ROOS: Nuclear resonance of Nb^{93} in a single domain crystal of KNbO_3 . In: 17th Congress Ampere Nuclear Magnetic Resonance and Related Phenomena, Turku, Finland, 21 - 26 Aug. 1972. Turku: Wihuri Phys. Lab., 1972. S. 47
- /166/ KITAEVA, V.F., L.A. KULEVSKIJ (Kulevskii), JU.N. POLIVANOV u. S.N. POLUEKTOV: Fermi-resonance in the phonon spectrum of the crystal $\alpha\text{-HfO}_3$. Sov. Phys. JETP Lett. 16, 383 - 4 (1972). (russ.: ŽETF Pis. Red. 16, 541 - 3 (1972))
- /167/ KITAEVA, V.F., L.A. KULEVSKIJ (Kulevskii), JU.N. POLIVANOV u. S.N. POLUEKTOV: Spontaneous parametric emission and scattering of light by polaritons in the crystal $\alpha\text{-HfO}_3$. Sov. Phys. Dokl. 17, 1189 - 91 (1973). (russ.: Dokl. Ak. Nauk SSSR 207, 1322 - 3 (1972))

- /168/ KITAEVA, V.F., L.A. KULEVSKIY (Kulevsky), JU.N. POLIVANOV u. S.N. POLUEKTOV: Fermi-resonance in polariton spectrum of α - HIO_3 . In: /256/, S. 69 - 70.
- /169/ KLIŠKO (Klyshko), D.N. u. D.P. KRINDAČ (Krindach): Observation of parametric luminescence in a lithium niobate crystal excited by an argon laser. Sov. Phys. JETP 27, 371 - 3 (1968). (russ.: Ž. Eksp. Teor. Fiz. 54, 697 - 700 (1968))
- /170/ KLIŠKO (Klyshko), D.N. u. D.P. KRINDAČ (Krindach): Parametric luminescence of lithium niobate. Optics Spectrosc. 26, 532 - 4 (1969). (russ.: Opt. i Spektrosk. 26, 981 - 5 (1969))
- /171/ KLIŠKO (Klyshko), D.N., A.N. PENIN u. B.F. POLKOVNIKOV: Parametric luminescence and light scattering by polaritons. JETP Lett. 11, 5 - 8 (1970). (russ.: ŽETF Pis. Red. 11, 11 - 14 (1970))
- /172/ KLIŠKO (Klyshko), D.N., V.F. KUTSOV, A.N. PENIN u. B.F. POLKOVNIKOV: Scattering of light by polaritons in a biaxial crystal (α - HIO_3). Sov. Phys. JETP 35, 960 - 4 (1972). (russ.: ŽETF 62, 1846 - 52 (1972))
- /173/ KNEIPP, K.D., Hans E. PONATH (G.E. Ponat), V.L. STRIŽEVSKIY (Strizhevskii) u. JU.N. JAŠKIR (Yu.N. Yashkir): New manifestation of polariton Fermi resonance in Raman scattering of light in LiIO_3 crystal. JETP-Lett. 18, 50 - 52 (1973). (russ.: ŽETF Pis. Red. 18, 89 - 94 (1973))

- /174/ KNEIPP, K.D., R. KÜHMSTEDT u. Hans E. PONATH: Fermiresonanz an Polaritonen des obersten Dispersionszweiges im spontanen Ramanspektrum von LiIO_3 -Einkristallen. Exp. Technik Physik 21, 403 - 411 (1973).
- /175/ KNJAZEV, A.S., V.P. ZACHAROV u. JU.M. POPLAVKO: Kolebatel'nye spektry rombičeski iskažennyh perovskitov. Optika i Spektrosk. 36, 950 - 53 (1974). (engl.: Optics Spectrosc. 36, 556 - 558 (1974))
- /176/ KOSTER, George F.: Matrix elements of symmetric operators. Phys. Rev. 109, 227 - 31 (1958).
- /177/ KOSTER, George F., J.O. DIMMOCK, R.G. WHEELER u. H. STATZ: Properties of the thirty-two point groups. Cambridge (Mass.): M.I.T. Press, 1963. 104 S., 19 Zitate.
- /178/ KRAUZMAN, Michel, M. LE POSTOLEC u. Jean-Paul MATHIEU: Vibration spectra, structure, and angular dispersion of phonons in crystalline iodic acid (α - HIO_3). phys. stat. sol. (b) 60, 761 - 770 (1973).
- /179/ KRAUZMAN, Michel, R.M. PICK, Henri POULET, G. HAMEL u. B. PREVOT: Raman detection of one phonon - two phonon interactions in CuCl . Phys. Rev. Lett 33, 528 - 530 (1974).
- /180/ KULEVSKIJ, L.A. (Kulevskii), JU.N. POLIVANOV u. S.N. POLUEKTOV: Light scattering by polaritons in LiIO_3 . J. Raman Spectr. 3, 239 - 254 (1975).

- /181/ KULKARNI, R.H. u. S.G. INGLE: The dielectric constant of KNbO_3 single crystals under biasing conditions. J. Phys. D 5, 1476 - 7 (1972).
- /182/ KULKARNI R.H., R.M. CHANDHARI u. S.G. INGLE: Ferroelectric domains inside thick crystals of KNbO_3 . J. Phys. D 6, 1816 - 21 (1973).
- /183/ KUROSAWA, Tatsumi: Polarization waves in solids. J. Phys. Soc. Japan 16, 1298 - 1308 (1961).
- /184/ KURTZ, S.K. u. T.T. PERRY: A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. J. Appl. Phys. 39, 3798 - 3813 (1968).
- /185/ KURTZ, S.K.: New nonlinear optical materials. IEEE J. Quantum Electr. QE-4, 578 - 84 (1968).
- /186/ KUZNECOVA (Kuznetsova), L.I., L.A. KULEVSKI (Kulevsky), JU.N. POLIVANOV u. K.A. PROKHOROV (Prokhorov): Raman scattering by polaritons in lithium formate. In: /265/, S. 494 - 6.
- /187/ LAMPRECHT, G. u. Ludwig MERTEN: Directional dependence of extraordinary infrared oscillator parameters of uniaxial crystals (II). phys. stat. sol. (b) 55, 33 - 44 (1973).
- /188/ LANDAU, Lev Davidovič u. E.M. LIFŠIČ (Lifschitz): Lehrbuch der theoretischen Physik. Berlin: Akademie-Verlag 1971. Bd. V: Statistische Physik. § 11. Bd. VIII: Elektrodynamik der Kontinua. § 11.
- /189/ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte u. Funktionen aus Naturwissenschaften u. Technik. Neue Serie Bd. III/3 Ferro- und Antiferroelektrische Substanzen. Berlin u.a.: Springer 1969. S. 39 - 40 u. 219 - 220.

- /190/ LAST, J.T.: Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. Phys. Rev. 105, 1740 - 50 (1957).
- /191/ LAU, A. u. G. HUNSALZ: Einfluß des geometrisch-optischen Brechungsindexeffektes zweier Laserstreuordnungen auf die Intensität von Ramanlinien. Exp. Technik Physik 18, 413 - 6 (1970).
- /192/ LAUGHMAN, L., L.W. DAVIS u. Terutaro NAKAMURA: Raman-scattering line shape of the soft E polariton mode in BaTiO_3 . Phys. Rev. B 6, 3322 - 6 (1972).
- /193/ LAX, M. u. D.F. NELSON: Raman scattering by polaritons in anisotropic crystals. In: /256/, S. 27 - 40.
- /194/ LAZAY, P.D. u. Paul A. FLEURY: Temperature dependence of the Brillouin-Raman spektrum of BaTiO_3 . In /264/, S. 406 - 410.
- /195/ LEIBFRIED, Günther: Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle. In: Handbuch der Physik, Hrsg. von Siegfried FLÜGGE. Band 7, Teil 1: Kristallphysik I. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, 1955. S. 104 - 324, 64 Zitate. (speziell Abschnitt D. IV.)
- /196/ Light scattering spectra of solids: proceedings of the Int. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids held at New York Univ., Sept. 3 - 6 1968, ed. by George B. WRIGHT. Berlin u.a.: Springer, 1969. XVIII, 763 S.

- /197/ LOUDON, Rodney: Theory of the first-order Raman effect in crystals. Proc. Roy. Soc. (London) A 275, 218 - 232 (1963), 25 Zitate.
- /198/ LOUDON, Rodney: The Raman effect in crystals. Adv. Phys. 13, 423 - 482 (1964), 166 Zitate.
Erratum: " 14, 621 (1965)
- /199/ LOUDON, Rodney: Polaritons, Raman scattering, electro-optic effect and parametric amplification. In: /196/, S. 25 - 42, 35 Zitate.
- /200/ MAC CLAIN, W.M.: Excited state symmetry assignment through polarized two-photon absorption studies of fluids. J. Chem. Phys. 55, 2789 - 96 (1971).
- /201/ MADELUNG, Otfried: Festkörpertheorie I: Elementare Anregungen. Berlin: Springer, 1972. VIII, 191 S., 56 Abb., 103 Zitate. (Heidelberger Taschenbücher 104)
- /202/ MAKER, P.D.: Spectral broadening of elastic second harmonic light scattering in liquids. Phys. Rev. A 1, 923 - 951 (1970).
- /203/ MANLIEF, S.K. u. H.Y. FAN: Raman spectrum of $\text{KTa}_{0.64}\text{Nb}_{0.36}\text{O}_3$. Phys. Rev. B 5, 4046 - 60 (1972).
- /204/ MANTE, A.J.H.: Coupled modes in the phonon spectra of SrTiO_3 and KTaO_3 . Solid State Comm. 8, 1415 - 17 (1970).
- /205/ MATHIEU, Jean Paul: Spectres de vibration et symétrie des molécules et cristaux. Paris: Hermann, 1945.

- /206/ MATTHIAS, B.T.: New ferroelectric crystals.
Phys. Rev. 75, 1771. (1949).
- /207/ MATTHIAS, B.T. u. J.P. REMEIKA: Dielectric
properties of sodium and potassium niobates.
Phys. Rev. 82, 727 - 729 (1951).
- /208/ MAVRIN, B.N. u. Ch.E. STERIN: Polaritons in a
biaxial crystal of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Sov. Phys. Solid
State 14, 2402 - 3 (1973). (russ.: Fiz. Tver.
Tela 14, 2774 - 5 (1972))
- /209/ MENARD, C. u. A. MELLIER: Etude vibrationnelle et
structurale de solides moléculaires. Spectres
Raman et infrarouge en lumière polarisée du
monocristal de benzophénone. Spectrochim. Acta
29 A, 1273 - 82 (1973).
- /210/ MENZIES, A.C.: Activity in the β - & γ -Raman
effects. unveröffentl. Manuskript, 1971. 12 S.
- /211/ MERTEN, Ludwig: Einfluß optischer Gitterschwin-
gungen auf die Ultrarot-Dispersion in zweiatomigen
polaren Kristallen mit trigonaler, tetragonaler
und hexagonaler Symmetrie. Z. Naturf. 16a, 447 -
459 (1961).
- /212/ MERTEN, Ludwig: Zur Ultrarot-Dispersion zweiachsiger
und einachsiger Kristalle I. Z. Naturf. 22a,
359 - 364 (1967).
- /213/ MERTEN, Ludwig: Zur Richtungsdispersion der opti-
schen Gitterschwingungen des tetragonalen BaTiO_3
bei Zimmertemperatur. phys. stat. sol. 25, 125 -
130 (1968).

- /214/ MERTEN, Ludwig: Polariton dispersion in biaxial and uniaxial crystals. phys. stat. sol. 30, 449 - 454 (1968). Erratum: phys. stat. sol. 34, 429 (1969).
- /215/ MERTEN, Ludwig: Polariton dispersion of tetragonal ferroelectric BaTiO_3 . In: Proceedings of the European Meeting on Ferroelectricity Saarbrücken 1969. Stuttgart: Wiss. Verl.-Ges., 1970. S. 273 - 280.
- /216/ MERTEN, Ludwig u. Gunnar BORSTEL: Eigenfrequencies and eigenvectors of polaritons with application to LiNbO_3 . II. Polaritons of small wave vectors $\vec{k}$ ($k \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Z. Naturf. 27a, 1073 - 81 (1972).
- /217/ MERTEN, Ludwig u. Gunnar BORSTEL: Theory of damped polaritons. Z. Naturf. 27a, 1792 - 1797 (1972).
- /218/ MERTEN, Ludwig: Sum rules of damping factors of polaritons. phys. stat. sol. (b) 55, K 143 - K 147 (1973).
- /219/ MERTEN, Ludwig: Eigenfrequencies and eigenvectors of undamped and damped polaritons in complex crystals. In: /256/, S. 15 - 26.
- /220/ MERTEN, Ludwig u. P. da R. ANDRADE: Effect of a Brownian sublattice on polariton dispersion. phys. stat. sol. (b) 62, 641 - 653 (1974).
- /221/ MERTEN, Ludwig, P. da R. ANDRADE u. Gunnar BORSTEL: Effect of an external field on phase transitions of order-disorder crystals. phys. stat. sol. (b) 70, 635 - 639 (1975).

- /222/ MILLER, C.E.: Method for growing single crystals of potassium niobate. J. Appl. Phys. 29, 233 - 4 (1958).
- /223/ MILLER, Robert C.: Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals. Appl. Phys. Lett. 5, 17 - 19 (1964).
- /224/ MILLS, D.L. u. Elias BURSTEIN: Theory of first-order Raman scattering in insulators. Phys. Rev. 188, 1465 - 1488 (1969).
- /225/ MILLS, D.L. u. Elias BURSTEIN: Polaritons: the electromagnetic modes of media. Reports Progr. Phys. 37, 817 - 926 (1974), 142 Zitate.
- /226/ MINCK, R.W., R.W. TERHUNE u. C.C. WANG: Nonlinear optics. Applied Optics 5, 1595 - 1612 (1966).
- /227/ MONTERO, Salvador: The transferability of Raman tensors of isolated molecules to crystals-application to the computation of relative intensities of the internal modes of SO_4^{--} in K_2SO_4 crystal. phys. stat. sol. (b) 65, 133 - 141 (1974).
- /228/ MONTERO, Salvador, Rupert SCHMÖLZ u. S. HAUSSÜHL: Raman spectra of orthorhombic sulfate single crystals. I: K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 and Tl_2SO_4 . J. Raman Spectr. 2, 101 - 113 (1974).
- /229/ NAKAMURA, Terutaro u. Yasunori TOMINAGA: On the polariton frequency of a damped phonon. Phys. Lett. 50 A, 5 - 6 (1974).

- /230/ NAKAMURA, Terutaro, L. LAUGHMAN u. L. W. DAVIS:
Observation of over-damped E-polariton in BaTiO_3 .
In: /256/, S. 85 - 88.
- /231/ NILSEN, W.G. u. J.G. SKINNER: Raman spectrum of
potassium tantalate. J. Chem. Phys. 47, 1413 -
18 (1967).
- /232/ NILSEN, W.G. u. J.G. SKINNER: Raman spectrum of
strontium titanate. J. Chem. Phys. 48, 2240 - 48
(1968).
- /233/ NITSCH, Wilhelm: Untersuchung von ^{13}C - und ^{15}N -
Isotopenmoden und ihren Polaritonen-Fermi-Reso-
nanzen in Kaliumkupfer- und Kaliumsilbercyanid.
Diplomarbeit, Sektion Physik d. Univ. München,
Lehrstuhl J. Brandmüller, 1973. 126 S.
- /234/ NUNES, A.C. J.D. AXE u. G. SHIRANE: A neutron study
of diffuse scattering in cubic KNbO_3 . Ferroelec-
trics 2, 291 - 7 (1971).
- /235/ NYE, John Frederick: Physical properties of
crystals. Oxford: Oxford Univ. Press, 1957, XV,
322 S.
- /236/ OHAMA, Nobuhiko, Yasunori OKAMOTO u. On MATUMURA:
Polariton dispersion relation in cubic BaTiO_3 .
J. Phys. Soc. Japan 29, 1648 (1970).
- /237/ OSTROWSKY, Daniel, Odile ROYER u. Erich SPITZ:
Action de la lumière intense sur l'indice de
réfraction d'un cristal de niobate de potassium.
C.R. Acad. Sci. Paris 270 B, 415 - 6 (1970).

- /238/ OVANDER, L.N.: O forme tenzora kombinacionnogo rasseyannja. Optika i spektroskopija 9, 571 - 5 (1960). (engl.: Opt. Spectrosc. 9, 302 (1960))
- /239/ OVANDER, L.N.: Nonlinear optical effects in crystals. Soviet Phys. Usp. 8, 337 - 359 (1965). (russ.: Usp. Fiz. Nauk 86, 3 - 39 (1965))
- /240/ PARSONS, J.L. u. L. RIMAI: Raman spectrum of BaTiO₃. Solid State Comm. 5, 423 - 7 (1967).
- /241/ PEERCY, P.S. u. G.A. SAMARA: Pressure dependence of acoustic-mode soft- optic-mode interactions in ferroelectric BaTiO₃. Phys. Rev. B 6, 2748 - 51 (1972).
- /242/ PEKAR, S.J.: Identification of excitons with light waves in a crystal and the macroscopic theory of excitons with and without account of retardation. Sov. Phys. JETP 11, 1286 - 1293 (1960). (russ.: Ž. Eksp. Teor. Fiz. 38, 1786 - 1797 (1960)). Reprint in /256/.
- /243/ PEPINSKY, R., R. THAKUR u. C. McCARTY: Low temperature dielectric behavior of potassium niobate. 1952 March meeting of the Am. Phys. Soc. at Columbus, March 20 - 22. Abstract in Phys. Rev. 86, 650. (1952) (= Bull. Am. Phys. Soc. 27, No 2).
- /244/ PERRY, C.H. u. D.B. HALL: Temperature dependence of the Raman spectrum of BaTiO₃. Phys. Rev. Lett. 15, 700 - 702 (1965).
- /245/ PERRY, C.H. u. N.E. TORNBERG: The Raman spectra of PbTiO₃ and solid solutions of NaTaO₃ - KTaO₃ and KTaO₃ - KNbO₃. In: /196/, S. 467 - 476.

- /246/ PERRY, C.H. u. D.K. AGRAWAL: The Raman spectrum of ferroelectric SbSI. Solid State Comm. 8, 225 - 30 (1970).
- /247/ PERRY, C.H., R.R. HAYES u. N.E. TORNBERG: Ferroelectric 'soft' modes and antiresonance behavior in $K(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ mixed crystal. In: /265/, S. 812 - 16.
- /248/ PETERSSON, J.: A Lyddane-Sachs-Teller relation in the thermodynamic theory of dispersion phenomena. phys. stat. sol. (b) 53, K 79 - K 82 (1972).
- /249/ PETZELT, J.: Polar optic phonons in SbSI-type single crystals. Ferroelectrics 5, 219 - 228 (1973).
- /250/ PICK, R.M.: Phonons and photons in crystals. Adv. Phys. 19, 269 - 310 (1970), 43 Zitate.
- /251/ PINCZUK, Aron , W. TAYLOR, Elias BURSTEIN u. I. LEFKOWITZ: The Raman spectrum of BaTiO_3 . Solid State Comm. 5, 429 - 33 (1967).
- /252/ PINCZUK, Aron, Elias BURSTEIN u. S. USHIODA: Raman scattering by polaritons in tetragonal BaTiO_3 . Solid State Comm. 7, 139 - 142 (1969).
- /253/ PINE, A.S. u. G. DRESSELHAUS: Linear wave-vector shifts in the Raman spectrum of α -quartz and infrared optical activity. Phys. Rev. 188, 1489 - 1496 (1969).
- /254/ PINE, A.S. u. G. DRESSELHAUS: Raman spectra and lattice dynamics of tellurium. Phys. Rev. B 4, 356 - 66 (1971).

- /255/ PLACZEK, George: Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt. In: Handbuch der Radiologie. Hrsg. von E. Marx, Bd. VI, 2: Quantenmechanik der Materie und Strahlung. Teil II: Moleküle. Leipzig: Akadem. Verl.-Ges., 1934. S. 205 - 374.
- /256/ Polaritons: proceedings of the first Taormina Research Conference on the structure of matter, 2. - 6. 10. 1972. Ed.: Elias BURSTEIN and Francesco de MARTINI. New York: Pergamon Press, 1974. 385 S. & Anhang m. Reprints.
- /257/ PONATH, Hans E., K.D. KNEIPP u. K. KÜHMSTEDT: Spontane Ramanstreuung an Polaritonen des hexagonalen LiJO_3 -Einkristalls. In: 'Laser und ihre Anwendungen' 1973, Heft II, K 59. 3 S.
- /258/ PONATH, Hans E. u. K.D. KNEIPP: Spontane Ramanstreuung an Polaritonen im LiJO_3 -Einkristall. Wiss. Z. Fr. Schiller Univ. Jena 22, 383 - 390 (1973).
- /259/ POPPINGER, Manfred: Magnonen, Phononen und Exzitonen von MnF_2 . Dissertation, Fakultät f. Physik d. Univ. München, 1974. 260 S., 83 Abb., 119 Zitate.
- /260/ POSLEDOVIČ, M. (Posledovich), Franz Xaver WINTER, Gunnar BORSTEL u. Reinhart CLAUS: Properties of extraordinary polaritons in LiNbO_3 . phys. stat. sol. (b) 55, 711 - 9 (1973).
- /261/ POULET, Henri u. Jean Paul MATHIEU: Spectres de vibration et symétrie des cristaux. Paris, London, New York: Gordon-Breach, 1970. XIII, 438 S., 164 Zitate.

- /262/ PRASAD, V.C.S. u. E.C. SUBBARAO: Deformation and relaxation behaviour in ferroelectric KNbO_3 single crystals. Mater. Sci. Eng. 10, 297 - 9 (1972).
- /263/ PRASAD, V.C.S. u. E.C. SUBBARAO: Mechanical switching of 60° domain walls in ferroelectric KNbO_3 single crystals. Solid State Comm. 10, 811 - 4 (1972).
- /264/ Proceedings of the 2nd International Conference on Light Scattering in Solids (Paris, July 19 - 23, 1971), ed. by M. BALKANSKI. Paris: Flammarion, 1971. XII, 518 S.
- /265/ Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids (Campinas, Brazil, July 25 - 30, 1975). Ed. by M. BALKANSKI u.a. Paris: Flammarion, 1975. XVI, 965 S.
- /266/ PUTHOFF, H.E., R.H. PANTELL, B.G. HUTH u. M.A. CHACON: Near-forward Raman scattering in LiNbO_3 . J. Appl. Phys. 39, 2144 - 2146 (1968).
- /267/ PYTTE, Erling: Displacive phase transitions I, II. Comments on solid state physics 5, 41 - 46 u. 57 - 61 (1973).
- /268/ QUILICHINI, M. u. Henri POULET: Raman spectra of BaZnF_4 . phys. stat. sol. (b) 62, 501 - 9 (1974).
- /269/ QUITTET, Anne-Marie u. Marianne LAMBERT: Temperature dependence of the Raman cross section and light absorption in cubic BaTiO_3 . Solid State Comm. 12, 1053 - 5 (1973).

- /270/ QUITTET, Anne-Marie, Marianne LAMBERT, Marco FONTANA u. Emil WIESENDANGER: Spectre Raman anormal dans la phase orthorhombique de KNbO_3 . C.R. Acad. Sc. Paris 277 B, 523 - 6 (1973).
- /271/ QUITTET, Anne-Marie, Marco FONTANA, Marianne LAMBERT u. Emil WIESENDANGER: Raman scattering from KNbO_3 in the orthorhombic phase. (3rd Internat. Conf. on Ferroelectr., Edinburgh 10. - 14. 9. 1973), Ferroelectrics 8, 585 - 6 (1974).
- /272/ QUITTET, Anne-Marie: persönliche Mitteilung, 1974.
- /273/ QUITTET, Anne-Marie, M.I. BELL, Marianne LAMBERT u. P.M. RACCAH: Raman scattering in potassium niobate. 1975 March Meeting of the American Physical Society, Denver. Abstract in Bull. Am. Phys. Soc. II 20, 327 (1975).
- /274/ QUY DAO, Nguyen, Elisabeth HUSSON et Yvonne REPELIN: Étude spectroscopique infrarouge et Raman du métaniobate de potassium. C.R. Acad. Sc. Paris 275 C, 609 - 12 (1972).
- /275/ RAMACHANDRAN, G.N. u. S. RAMASESHAN: Crystal Optics. In: Handbuch der Physik. Hrsg. v. Siegfried FLÜGGE, Band 25/1: Kristalloptik, Beugung. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, 1961. S. 1 - 217.
- /276/ RANSON, P., P. PERETTI, Y. ROUSSET u. J.A. KONINGSTEIN: Low-frequency Raman spectrum of benzophenone at 300 and 30° K. Chem. Phys. Lett. 16, 396 - 8 (1972).

- /277/ Rendiconti della scuola internazionale di fisica Enrico Fermi. LII Corso 1972: Struttura atomica e proprietà dei solidi. Ed. Elias BURSTEIN. New York: Academic Press, 1972. darin: MERTEN, Ludwig: Crystal optics and polaritons. S. 119 - 137, 26 Zitate. PICK, R.M.: Microscopical theory of polaritons. S. 181 - 200, 15 Zitate. LAX, M. u. D.F. NELSON: Crystal electrodynamics I. S. 48 - 59, 8 Zitate. BURSTEIN, Elias: The macroscopic properties of solids. S. 3 - 21, 37 Zitate.
- /278/ RIMAI, L., J.L. PARSONS, J.T. HICKMOTT u. Terutaro NAKAMURA: Raman spectrum of long-wave length phonons in tetragonal barium titanate. Phys. Rev. 168, 623 - 630 (1968).
- /279/ ROCCHICCIOLI-DELTCHIEFF, Claude u. Thérèse DUPUIS: Étude par spectrophotométrie d'absorption infrarouge de niobates de métaux monovalents. C.R. Acad. Sci. Paris 270 B, 268 - 71 (1970).
- /280/ ROCCHICCIOLI-DELTCHIEFF, Claude: Comparaison des spectres d'absorption infrarouge de niobates et tantalates de métaux monovalents. Spectrochim. Acta 29 A, 93 - 106 (1973).
- /281/ ROLL, Josef: Konstruktion einer Antriebseinheit zur Messung von ATR-Spektren. Zulassungsarbeit, Sektion Physik d. Universität München, Lehrstuhl J. Brandmüller. 1975, 74 S.
- /282/ ROSS, S.D.: The vibrational spectra of lithium niobate, barium sodium niobate and barium sodium tantalate. J. Phys. C 3, 1785 - 90 (1970).

- /283/ ROUSSEAU, D.L. u. Sergio P.S. PORTO: Auger-like resonant interference in Raman scattering from one- and two-phonon states of BaTiO_3 . Phys. Rev. Lett. 20, 1354 - 7 (1968).
- /284/ RUVALDS, J. u. A. ZAWADOWSKI: Two-phonon resonances and hybridization of the resonance with single-phonon states. Phys. Rev. B 2, 1172 - 5 (1970).
- /285/ RUVALDS, J. u. A. ZAWADOWSKI: Phonon hybridization in solids. In: 264/, S. 29 - 33.
- /286/ RUVALDS, J. u. A. ZAWADOWSKI: Resonances of two phonons from different dispersion branches. Solid State Comm. 9, 129 - 132 (1971).
- /287/ SADOE, Anne: Calcul de la variation des fréquences Raman du nitrite de sodium à température ordinaire, en fonction de l'orientation du cristal. C.R. Acad. Sci. Paris 272 B, 1439 - 41 (1971).
- /288/ SCALABRIN, Artemio, Sergio P.S. PORTO u. A.S. CHAVES: Temperature dependence of the A_1 optical phonons in BaTiO_3 . In: /265/, S. 861 - 5.
- /289/ SCHIPPERS, A.B.A., V. BRANDWIJK u. E.W. GORTER: Derivation and discussion of crystal structures of compounds ABX_3 and A_2BX_6 . Part I. Derivation of the structures. J. Sol. State Chem. 6, 479 - 492 (1973).
- /290/ SCHUBERT, Max: Über die unvermeidlichen Fehler bei der Registrierung von Spektren. Exp. Technik Physik 6, 203 - 216 (1958).

- /291/ SCHULLER, Erich, Hans Jürgen FALGE u. Gunnar BORSTEL: Dispersion curves of surface phonon-polaritons with backbending. Phys. Lett. 54 A, 317 - 8 (1975).
- /292/ SCOTT, James F., Paul A. FLEURY u. J.M. WORLOCK: Light scattering from polaritons in centrosymmetric crystals. Phys. Rev. 177, 1288 - 91 (1969).
- /293/ SCOTT, James F.: Soft-mode Raman spectroscopy: coupled modes. In: /264/, S. 387 - 392, 37 Zitate.
- /294/ SCOTT, James F.: Light scattering from polaritons. Amer. J. Phys. 39, 1360 - 1372 (1971), 54 Ref.
- /295/ SCOTT, James F.: Soft-mode spectroscopy: experimental studies of structural phase transitions. Rev. Mod. Phys. 46, 83 - 128 (1974), 296 Zitate.
- /296/ SHAPIRO, S.M. u. John D. AXE: Raman scattering from polar phonons. Phys. Rev. B 6, 2420 - 7 (1972).
- /297/ SHE, C.Y., T.W. BROBERG, L.S. WALL U. David F. EDWARDS: Effect of proton-phonon coupling on the ferroelectric mode in KH_2PO_4 . Phys. Rev. B 6, 1847 - 50 (1972).
- /298/ SHEPHERD, I.W.: Wavevector dependent relaxation of an optical phonon in gadolinium molybdate. Solid State Comm. 9, 1857 - 60 (1971).
- /299/ SHIRANE, G., H. DANNER, A. PAVLOVIC u. R. PEPINSKY: Phase transitions in ferroelectric KNbO_3 . Phys. Rev. 93, 672 - 3 (1954).

- /300/ SHIRANE, G., R. NEWNHAM u. R. PEPINSKY: Dielectric properties and phase transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$. Phys. Rev. 96, 581 - 8 (1954).
- /301/ SHIRANE, G., B.C. FRAZER, V.J. MINKIEWICZ, J.A. LEAKE u. A. LINZ: Soft optic modes in barium titanate. Phys. Rev. Lett. 19, 234 - 5 (1967).
- /302/ SHIRANE, G., J.D. AXE, J. HARADA u. J.P. REMEIKA: Soft ferroelectric modes in lead titanate. Phys. Rev. B 2, 155 - 9 (1970).
- /303/ SHIRANE, G., J.D. AXE, J. HARADA u. A. LINZ: Inelastic neutron scattering from single-domain BaTiO_3 . Phys. Rev. B 3, 3651 - 7 (1970).
- /304/ SIEGEL, E., W. URBAN, K.A. MÜLLER u. Emil WIESEN-DANGER: Electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} in KNbO_3 at 300 K. Phys. Lett. 53 A, 415 - 6 (1975).
- /305/ SILVERMAN, B.D.: Apparent soft mode linewidth divergence in PbTiO_3 . Solid State Comm. 10, 311 - 4 (1972).
- /306/ SILVERMAN, B.D.: Coupled-mode theory, Mori damping, and the shape of lattice-absorption bands. Phys. Rev. B 11, 1768 - 9 (1975).
- /307/ SPITZER, W.G., R.C. MILLER, D.A. KLEINMAN u. L.E. HOWARTH: Far infrared dielectric dispersion in BaTiO_3 , SrTiO_3 , and TiO_2 . Phys. Rev. 126, 1710 - 21 (1962).

- /308/ Structural phase transitions and soft modes: proceedings of the 1971 NATO Advanced Study Institute at Geilo. Ed. by E.J. SAMUELSEN, u.a. Oslo: Universitetsforlaget, 1971. 422 S.
- /309/ SONIN, A.S. u. B.A. STRUKOW: Einführung in die Ferroelektrizität. Übersetzt u. überarbeitet von Günther Schmidt. Braunschweig: Vieweg, 1974. 239 S., 94 Abb., 120 Zitate (Reihe Wissenschaft) (Originaltitel: Vvedenie v segneto-élektričestvo)
- /310/ STEIGMEIER, E.F., G. HARBEKE u. R.K. WEHNER: Soft-mode coupling and critical Rayleigh scattering in ferroelectric SbSI. In 264/, S. 396 - 400.
- /311/ SÜSSMANN, Georg: Über den Impuls der Schallquanten I. Z. Naturf. 11a, 1 - 14 (1956).
- /312/ SÜSSMANN, Georg: Impuls und Geschwindigkeit des Photons im lichtbrechenden Medium. In: Einheit und Vielheit. Festschrift für C.F. v. Weizsäcker zum 60. Geburtstag. Hrsg. von Erhard SCHEIBE u. Georg SÜSSMANN. Göttingen: Vandenhoeck u. Ruprecht, 1973, S. 149 - 182.
- /313/ SZIVESSI, G.: Kristalloptik. In: Handbuch der Physik. Hrsg. v. H. GEIGER u. Karl SCHEEL, Band 20: Licht als Wellenbewegung. Berlin: Springer, 1928. Kap. 11, S. 635 - 904.
- /314/ TAKAHASHI, Hidetosi: A note on the theory of barium titanate. J. Phys. Soc. Japan 16, 1685 - 89 (1961).

- /315/ FENG, M.K., M. BALKANSKI u. M. MASSOT: Soft-phonon couplings in the pressure-induced phase transition in SbSI. Phys. Rev. B 5, 1031 - 34 (1972).
- /316/ TINKHAM, Michael: Group theory and quantum mechanics. New York: Mc Graw, 1964. XII, 340 S.
- /317/ TOMINAGA, Yasunori u. Terutaro NAKAMURA: Dispersion relation of over-damped soft E-Polariton in tetragonal BaTiO₃. Solid State Comm. 15, 1193 - 1198 (1974).
- /318/ TOPP, Jürgen A., Heinz W. SCHRÖTTER, Herbert HACKER u. Josef BRANDMÜLLER: Improvement of the signal-to-noise ratio of photomultipliers for very weak signals. Rev. Sci. Instr. 40, 1164 - 9 (1969).
- /319/ TOPP, Jürgen A.: Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses von Photomultipliern bei sehr schwachen Signalen. Diplomarbeit, Sektion Physik d. Univ. München, Lehrstuhl J. Brandmüller, 1969. 34, 42 S.
- /320/ TOPP, Jürgen A. u. Werner J. SCHMID: Compensation of source fluctuations in Raman spectroscopy by quick analog dividing. Rev. Sci. Instr. 42, 1683 - 6 (1971).
- /321/ TOPP, Jürgen A.: Eine rechnende Photonenzelektro- nikk und ihre Anwendung in der Ramanspektroskopie. Dissertation Univ. München, 1974. 120 S.
- /322/ TORNBERG, N.E. u. C.H. PERRY: Temperature-dependent optical phonons in lead titanate. J. Chem. Phys. 53, 2946 - 55 (1970).

- /323/ TRIEBWASSER, S.: Behaviour of ferroelectric KNbO_3 in the vicinity of the cubic-tetragonal transition. Phys. Rev. 101, 993 - 7 (1956).
- /324/ TSUBOI, Masamichi, Minoru TERADA u. Teruo KAJIURA: Raman effect in ferroelectric sodium nitrite crystal. II. Dependence of B_2 type phonon spectrum on propagation direction. Bull. Chem. Soc. Japan 42, 1871 - 4 (1969).
- /325/ UEMATSU, Yutaka u. Tsuguo FUKUDA: Nonlinear optical properties of KNbO_3 single crystals. Japan J. Appl. Phys. 10, 507. (1971).
- /326/ UEMATSU, Yutaka u. Tsuguo FUKUDA: Characteristics and performance of KNbO_3 - YAlG / Nd intracavity second harmonic generation. Japan J. Appl. Phys. 12, 841 - 4 (1973).
- /327/ UEMATSU, Yutaka: Nonlinear optical coefficients of KNbO_3 single crystal. Japan J. Appl. Phys. 12, 1257 - 8 (1973).
- /328/ UEMATSU, Yutaka: Nonlinear optical properties of KNbO_3 single crystal in the orthorhombic phase. Japan J. Appl. Phys. 13, 1362 - 8 (1974).
- /329/ UMEGAKI, S., S.-J. TANAKA, T. UCHIYAMA u. S. YABUMOTO: Refractive indices of lithium iodate between 0.4 and 2.2μ . Opt. Comm. 3, 244 - 5 (1971).
- /330/ VENKATARAMAN, G., L.A. FELDKAMP, V.C. SAHNI: Dynamics of perfect crystals. Cambridge u.a.: MIT Press, 1975. XV, 517 S. (15 S. Literaturzitate)

- /331/ VOUSDEN, P.: A study of the unit-cell dimensions and symmetry of certain ferroelectric compounds of niobium and tantalum at room temperature. Acta Cryst. 4, 373 - 376 (1951).
- /332/ WEMPLE, S.H. und M. DI DOMENICO: Oxygen-octahedra ferroelectrics. II. Electro-optical and nonlinear-optical device applications. J. Appl. Phys. 40, 735 - 752 (1969).
- /333/ WIESENDANGER, Emil: Optical properties of KNbO_3 . Ferroelectrics 1, 141 - 8 (1970). (Zusammenfassung auch: Helv. Phys. Acta 43, (fasc. 5) (1970))
- /334/ WIESENDANGER, Emil: Domain structures in orthorhombic KNbO_3 and characterisation of single domain crystals. Czech. J. Phys. B 23, 91 - 99 und 152 b - e (1973).
- /335/ WIESENDANGER, Emil: persönliche Mitteilung, 1973.
- /336/ WIESENDANGER, Emil u. G. GÜNTHERODT: Optical anisotropy of LiNbO_3 and KNbO_3 in the interband transition region. Solid State Comm. 14, 303 - 6 (1974).
- /337/ WIESENDANGER, Emil: Dielectric, mechanical and optical properties of orthorhombic KNbO_3 . Ferroelectrics 6, 263 - 281 (1974). (Zugl. Diss. ETH Zürich)
- /338/ WILSON, Edgar Bright, John Courtney DECIUS u. Paul Clifford CROSS: Molecular vibrations. New York: Mc Graw, 1955. XI, 388 S.

- /339/ WINTER, Franz Xaver: Zur parametrischen Lumineszenz und Polaritonenstreuung an Lithiumniobat und -jodat. Diplomarbeit, Sektion Physik d. Univ. München, Lehrstuhl J. Brandmüller, 1972. 111 S., 128 Zitate.
- /340/ WINTER, Franz Xaver: Light scattering by polaritons associated with ordinary photons in LiIO_3 . Phys. Lett. 40 A, 425 - 6 (1972).
- /341/ WINTER, Franz Xaver u. Reinhart CLAUS: On the observation of ordinary polaritons in LiNbO_3 . Opt. Comm. 6, 22 - 25 (1972).
- /342/ WINTER, Franz Xaver, Emil WIESENDANGER u. Reinhart CLAUS: Polaritons and phonon assignment in orthorhombic KNbO_3 investigated by light scattering. phys. stat. sol. (b) 64, 95 - 102 (1974).
- /343/ WINTER, Franz Xaver, Emil WIESENDANGER u. Reinhart CLAUS: Polariton- and directional dispersion of polar modes in orthorhombic KNbO_3 investigated by light scattering. phys. stat. sol. (b) 72, 189 - 196 (1975).
- /344/ YACOBY, Yizhak u. Arthur LINZ: Vibrational properties of KTaO_3 at critical points in the Brillouin zone. Phys. Rev. B 9, 2723 - 42 (1974).
- /345/ YAMADA, Y., G. SHIRANE u. A. LINZ: Study of critical fluctuations in BaTiO_3 by neutron scattering. Phys. Rev. 177, 848 - 57 (1969).

- /346/ YELON, W.B., William COCHRAN, G. SHIRANE u. A. LINZ: Neutron scattering study of the soft modes in cubic potassium tantalate-niobate. *Ferroelectrics* 2, 261 - 9 (1971).
- /347/ ZACCAI, G., A.W. HEWAT u. K.D. ROUSE: KTN, structural and dynamical studies. *Journal de physique* 33, Suppl. C2, 133 - 134 (1972).
- /348/ ZACCAI, G. u. A.W. HEWAT: Soft modes and the structure of ferroelectric tetragonal KTN: II. The lattice dynamics of the cubic phase. *J. Phys. C* 7, 15 - 24 (1974).
- /349/ ZAWADOWSKI, A. u. J. RUVALDS: Indirect coupling and antiresonance of two optic phonons. *Phys. Rev. Lett.* 24, 1111 - 4 (1970).

Lebenslauf

Am 2. Februar 1946 wurde ich, Franz Xaver Winter, als ältester Sohn des DiplomIngenieurs Franz Winter und seiner Ehefrau Elisabeth in München geboren. Ich besuchte die Volksschule in München und das Humanistische Gymnasium in Metten. Dort legte ich 1966 die Reifeprüfung ab. Im Wintersemester 1966/67 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Physik. Die Diplom-Vorprüfung legte ich im Oktober 1968 ab. Am Lehrstuhl J. Brandmüller fertigte ich die Diplomarbeit 'Zur parametrischen Lumineszenz und Polaritonenstreuung an Lithiumniobat und -jodat' an. Im Juli 1972 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab. Im August 1973 heiratete ich die Studienreferendarin Dagmar Krämer.

Die Vorarbeiten für diese Dissertation, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert wurde, begannen im Oktober 1972. Die Experimente konnten im Januar 1975 abgeschlossen werden. Teilergebnisse wurden 1974 und 1975 veröffentlicht.

Seit März 1975 bin ich als Bibliotheksreferendar im Vorbereitungsdienst für den höheren Dienst bei den öffentlichen wissenschaftlichen Bibliotheken in Bayern.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse an ihrem Fortgang danke ich Herrn J. Brandmüller. Herrn R. Claus bin ich für Kritik und Hinweise dankbar. Meinen Kollegen, insbesondere den Herren H.J. Falge, W. Nitsch und M. Poppinger möchte ich für Diskussionen danken.

Für die Überlassung von präparierten Kristallproben bin ich Herrn E. Wiesendanger, Zürich, zu Dank verpflichtet.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise unterstützt. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sei für die Bereitstellung von Rechenzeit im Leibniz-Rechenzentrum gedankt.

